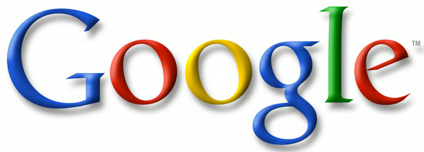
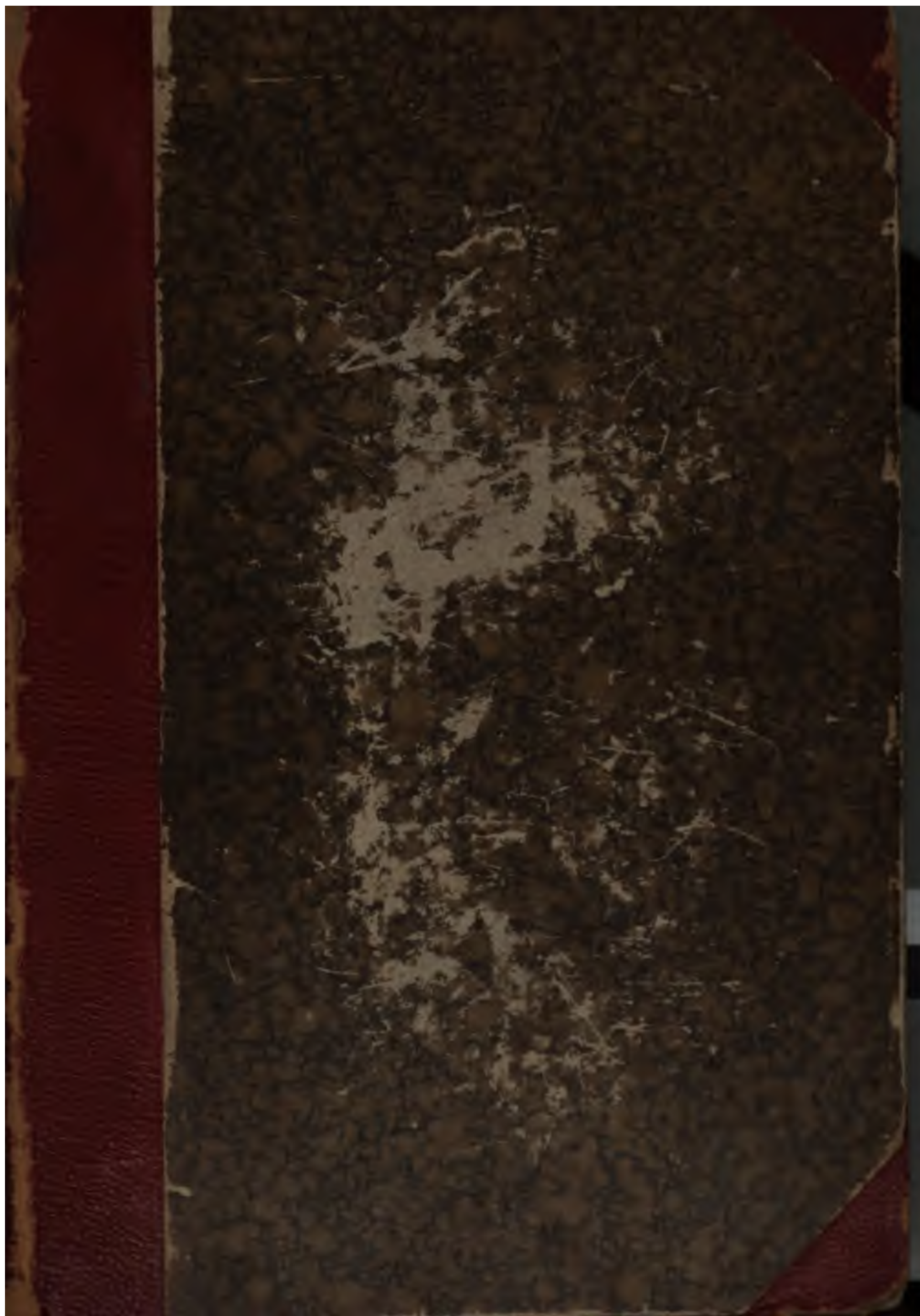
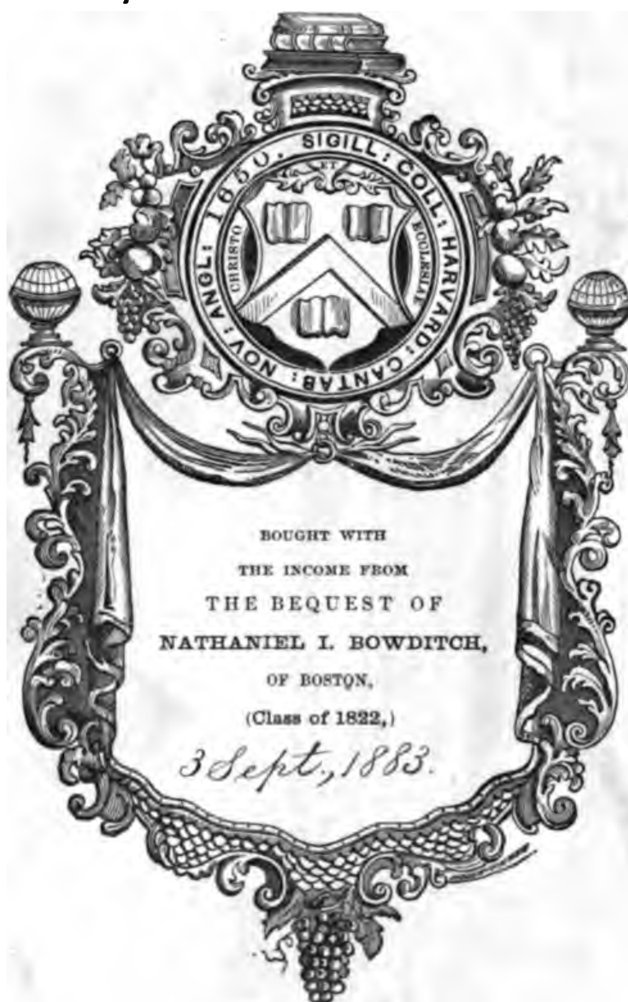





SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
3 Sept., 1883.



HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1883.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

VORBEMERKUNG.

Im vorliegenden Werke habe ich den Versuch gemacht, sämmtliche analysirte, organische Verbindungen möglichst übersichtlich zusammen zu stellen. Auf eine erschöpfende Charakteristik der Verbindungen habe ich von vornherein verzichtet; dazu reichen die Kräfte eines Einzelnen nicht aus. Flüchtige, oberflächliche Angaben, nicht genauer untersuchtes Verhalten und Reaktionen und dergl. sind daher weggelassen oder nur dann theilweise angeführt, wenn keine anderen Kennzeichen für die Natur eines Körpers vorlagen. Dadurch, daſs ich den Literaturnachweis möglichst vollständig gehalten habe, wird es übrigens dem Leser leicht sein das etwa noch Fehlende aufzusuchen. Alles, was zu einer genauen Kenntniss der Substanzen beiträgt, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, specifisches Gewicht, Löslichkeit u. s. w., sowie die genauer untersuchten Umwandlungen und Reaktionen der Körper sind vollständig wiedergegeben. Bei jeder neuen Gruppe homologer Verbindungen ist das allgemeine Verhalten der Glieder der Gruppe beschrieben. Es sind hier die Bildungsweisen und charakteristischen („typischen") Reaktionen der homologen Verbindungen zusammengestellt und damit ein unnützes Wiederholen dieser Verhältnisse bei der Einzelbeschreibung vermieden.

Alle Angaben sind den *Originalabhandlungen* der Verfasser — soweit mir dieselben zugänglich waren — entnommen. *In dem ganzen Buche findet sich kein Citat, das ich nicht vor dem Niederschreiben nachgeschlagen hätte.* Etwaige Irrthümer sind Schreib- oder Druckfehler. Um durch lange Citate den Text nicht zu sehr zu unterbrechen, habe ich, wo es anging, blos die Verfasser angeführt, wobei dann stets der Name sich auf das zuletzt gegebene Citat bezieht. Bei allzuhäufig wiederkehrenden Namen habe ich blos die Anfangsbuchstaben derselben stehen lassen.

Anordnung. Die organischen Verbindungen sind nach homologen Reihen geordnet und isomere Körper thunlichst zusammen abgehandelt. In der Gruppirung des Materiales und auch in der Nomenklatur bin ich einem Principe gefolgt, das sich dem Gedächtnisse leicht einprägt und in dem Satze culminirt: „*das Kleine voran*". In allen Fällen, wo die Identität von Verbindungen, wenn auch wahrscheinlich gemacht, aber nicht sicher nachgewiesen ist, habe ich es vorgezogen, jede Verbindung einzeln zu beschreiben. Dadurch erfährt der Leser, was von jedem Körper bekannt ist, und man vermeidet den Fehler, Angaben, die sich auf *einen* Körper beziehen, auf einen *anderen* zu beziehen. Um wortreichen Umschreibungen zu entgehen, habe ich dann wohl auch den verschiedenen isomeren Verbindungen

besondere Namen beigelegt. Hier ein Beispiel. Ueber Valeriansäure liegen eine Menge Einzelbeobachtungen vor, die nicht alle miteinander übereinstimmen. Das Drehungsvermögen der Säuren ist ein verschiedenes, die Salze zeigen ungleiche Löslichkeit u. s. w. Da habe ich denn, je nachdem die Säure aus Isobutylalkohol, einer Propylverbindung u. s. w. bereitet war, die Säure, welche theoretisch stets dieselbe sein sollte, als Isovaleriansäure, Isobutylameisensäure und Isopropylessigsäure beschrieben. — Den Darstellungsmethoden der organischen Verbindungen habe ich eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Reihenfolge, in welcher die Derivate einer Stammsubstanz abgehandelt werden, ist folgende: Fl, Cl, Br, J, NO_2, NH_2, Azo-, Thio-, Sulfo. Die organischen Cyanide sind als Säurederivate bei den betreffenden Säuren beschrieben. Die Salze sind nach dem MENDELEJEW'schen System geordnet. Bei den Salzen der organischen Säuren kommen erst die Ammoniaksalze und dann die Salze der Metalle, geordnet nach den Gruppen des natürlichen Systems (also erst Li, Na, K . ., dann Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al u. s. w.). Bei den Salzen von organischen Basen kommen erst die Salze einbasischer Säuren (HFl, HCl, $HClO_3$, $HClO_4$, HBr, HJ) dann die Salze zweibasischer Säuren (SO_2, H_2SO_4), dreibasischer Säure u. s. w. Um das Aufsuchen zu erleichtern, folgt weiter unten eine Uebersicht der Elemente nach dem natürlichen System, in der zuletzt von BRAUNER (*M.* 3, 53) vorgeschlagenen Gruppirung. Solche organische Substanzen, welche noch nicht in das System eingefügt sind (Oele, Glukoside, indifferente Stoffe, Alkaloïde u. s. w.), habe ich nach dem Alphabet geordnet.

Chronologie. Trotz des sehr rasch geförderten Druckes wird es den Lesern, der Orientirung halber, willkommen sein, zu erfahren bis zu welchem Zeitpunkte jedesmal die Ausarbeitung des Manuskriptes reichte. Ich gebe im Nachfolgenden die Termine an, bei denen die Absendung des Manuskriptes an die Druckerei erfolgte.

1880. S. 1— d. 12. Juni; S. 86— d. 27. Juli; S. 213— d. 23. August; S. 306— d. 8. November; S. 375— d. 4. December; S. 485— d. 21. December.

1881. S. 610— 9. Februar; S. 666— d. 15. März; S. 793— d. 17. April; S. 879— d. 1. Mai; S. 949— d. 29. Mai; S. 1051— d. 20. Juni; S. 1223— d. 13. August; S. 1399— d. 9. November; S. 1476— d. 7. December.

1882. S. 1567— d. 14. Januar; S. 1667— d. 6. Februar; S. 1758— d. 6. März; S. 1835— d. 11. April; S. 1931— d. 31. Mai; S. 2029— d. 20. Juni.

Die mir während des Lesens der ersten Korrektur zugegangenen Abhandlungen habe ich an den betreffenden Stellen eingefügt. Die oben gegebene Chronologie ist dadurch an vielen Stellen überholt. Daſs durch diese späteren Einschiebungen zuweilen Widersprüche mit vorangehenden Angaben eingetreten sind, wird man mir nicht zum Vorwurf machen.

Nomenklatur, Register. Das bereits früher bei der Anordnung erwähnte Princip habe ich auch bei der Nomenklatur eingehalten. Die Bezeichnung erfolgt in der angegebenen Reihenfolge. Der Körper $C_6H_4Cl(NO_2)$ heiſst also Chlornitrobenzol und nicht Nitrochlorbenzol.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, bei Radikalen von gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere Radikal voran. Also $(C_3H_5)(C_3H_7)N(C_6H_5) =$ Allylpropylanilin. Bei isomeren Radikalen (Normalbutyl, Isobutyl u. s. w.) kommt natürlich das primäre, normale Radikal zuerst, dann das sekundäre u. s. w. Da, wo eine solche Eintheilung nicht möglich ist (z. B. C_7H_7 = Benzyl oder

Tolyl entscheidet das Alphabet. $(C_7H_7)_2N(C_6H_5)$ — Benzyltolylanilin. In den zusammengesetzten Namen kommt der Gattungsname (Chlorid, Amid, Keton) zuletzt und der Speciesname — das Radikal — (Methyl, Aethyl) zuerst. CH_3J — Methyljodid C_7H_5OCl — Benzoylchlorid. Die Bezeichnung Chlor, Jod u. s. w. am Anfang eines Wortes deutet immer ein Substitutionsprodukt an. $C_2H_4Cl_2$ — Aethylenchlorid; C_2H_3Cl Chloräthylen. Die Vorsilbe Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Ganz allgemein ist die Bezeichnung Di gewählt und nur in einzelnen Fällen noch die Silbe Bi hinzugenommen.

Schwefelderivate, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind durchweg Thioverbindungen benannt worden. Die Bezeichnung Sulfo wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Unter Berücksichtigung des Angeführten wird es dem Leser leicht sein, sich im Register zurecht zu finden und das zeitraubende Suchen zu vermeiden, dem man in so manchen Registern ausgesetzt ist. (Im Register der Jahresberichte für 1867—1876 findet man z. B. für Chlornitrobenzol Citate an vier Stellen!). Die von mir benutzte Nomenklatur stimmt in den meisten wesentlichen Punkten mit derjenigen überein, welcher C. Bischoff beim Generalregister der Berichte d. d. chemischen Gesellschaft gefolgt ist. Aus dem Umstande, dafs wir unabhängig zu denselben Principien gelangt sind, kann man folgern, dafs diese Principien wohl ziemlich nahe lagen, und dafs unsere Bezeichnungsweise sich zur allgemeinen Anwendung empfiehlt. Bei den zahlreichen neuen Namen, welche alljährlich in die Chemie eingeführt werden, ist es ein dringendes Bedürfniss geworden, die Nomenklatur nach bestimmten Regeln zu ordnen.

Bei der typographischen Herstellung meines Handbuches bin ich auf das wesentlichste von Herrn Prof. Dr. R. Arendt in Leipzig unterstützt worden. Derselbe hat sich in uneigennütziger und aufopfernder Weise der Mühe unterzogen, den Druck zu überwachen und zu kontrolliren. Durch meine Entfernung vom Druckorte wären alle Anordnungen und Dispositionen nur langsam und unvollkommen ausgeführt worden, hätte ich mich nicht des Rathes dieses, in der Herausgabe chemischer Werke wohlerfahrenen, Gelehrten zu erfreuen gehabt. Möge es mir gestattet sein, an dieser Stelle, dem mir persönlich unbekannten Kollegen meinen aufrichtigsten, wärmsten Dank auszusprechen für das Interesse, das er an meinem Werke genommen und für die viele Mühe, welche er demselben unausgesetzt gewidmet hat. Dafs an dem raschen und erfolgreichen Erscheinen des Werkes ein Hauptverdienst der Verlagsbuchhandlung zukommt, brauche ich nicht besonders hervorzuheben. Es gereicht mir aber zur besonderen Freude, dem früheren, sowie dem gegenwärtigen, Inhaber der Firma meine vollste Anerkennung auszudrücken für ihr Bestreben, das Unternehmen in aller nur möglichen Weise zu fördern und jedem meiner Wünsche gerecht zu werden.

Ich habe mein Werk einen „Versuch" genannt, da ich mir wohl bewusst bin, wie viel demselben noch bis zur Vollkommenheit fehlt. Bei meiner Arbeit bin ich durchaus selbständig verfahren und habe nicht immer gleich das Richtige getroffen. Erst nachdem der eine oder andere Theil fast völlig ausgearbeitet vorlag, ergaben sich neue Anschauungen, die nun nicht mehr überall angewandt oder consequent durchgeführt werden konnten. Allein wenn ich mir auch die Mühe gemacht hätte, bei jeder neuen Erkenntniss das Vorhergehende wieder umzuformen, so bleibt es doch zweifelhaft, ob ich zu einem allerseits befriedigenden Resultate gekommen wäre. Dazu bedarf es des Urtheils und der Erfahrung Vieler. Ich richte daher an alle meine Leser die dringende Bitte, mich mit ihrem Rathe und Urtheile unterstützen zu wollen. Für jeden Nachweis

eines Irrthums, einer Lücke, einer anzubringenden Verbesserung und dergl. werde ich mich zu gröfstem Danke verflichtet fühlen. Alle mir zugehenden Bemerkungen sollen geprüft und gewissenhaft benutzt werden. Dann wird es — bei einer neuen Auflage — möglich sein, ein Werk zu schaffen, das allen Anforderungen mehr entspricht. Bereits bin ich von mehreren Kollegen — den Herren Prof. ALEXEJEW (Kijew), Prof. LOTHAR MEYER (Tübingen), TH. SALZER (Worms), Prof. STAMMER (Düsseldorf) — durch Zusendungen, die ich zum gröfseren Theile in den „Berichtigungen" verwenden konnte, erfreut worden. Möge das Beispiel dieser Herren bald Nachahmer finden.

St. Petersburg, d. 24. Oktober 1882.

INHALT.

Einleitung.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen (Reagenzienlehre).

Specieller Theil.

Fettreihe.

A. Gesättigte Verbindungen.

B. **Ungesättigte Verbindungen** 305.

C. Mehratomige Verbindungen.

Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

Phenole mit 6 Atomen Sauerstoff.

Alkohole mit 1 Atom Sauerstoff.

Alkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

Alkohole mit 3 Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohole mit 3 Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohole mit 4 Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohol mit 5 Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohol mit 7 Atomen Sauerstoff.

Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff.

Chinone.

Campherarten.

Basen mit 2 Atomen Stickstoff.

Basen mit 3 Atomen Stickstoff.

Abkürzungen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie) Band 1 (1832), 100 (1856) (1879/80).

Spl. = Supplementband. 1 (1861), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—5 Bände.

A. ch. = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 B 1864—1873. — 5 série. Seit 1874. Jährlich 3 Bände.

Am. = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.

Am. Soc. = Journal of the american chemical society.

B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868). Jährlich 1 I

Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem ' Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.

Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.

C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), (1836). Jährlich 2 Bände.

D. = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). lich 4 Bände.

Fr. = FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 I

G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871). Jährlich 1 Band.

H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). lich 1 Band.

J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giefsen, RICKER). Ba (1847/48), 2 (1849).

J. pr. = Journal für praktische Chemie. Band 1—108 (1834—1869). Jährlich 3 B Neue Folge. Seit 1870; jährlich 2 Bände.

J. Th. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).

M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.

P. = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1 Band 1—3 (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEM Band 1—2 (1877) 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.
Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.

R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).

Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 I Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.

Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. 1—7 (1865—1871).

Gm. = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848— und Supplementband 1—2 (1867—1868).

Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).

Ж. = Journal der russisch-chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Ba

cor. = corrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmet *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1.	H = 1.							
2.	Li = 7,007	Be = 9,085	B = 10,941	C = 11,974	N = 14,021	O = 15,963	Fl = 18,984	
3.	Na = 22,998	Mg = 23,959	Al = 27,009	Si = 28,195	P = 30,958	S = 31,984	Cl = 35,37	Fe = 55,913 Ni = 57,928 Co = 58,887 Cu = 63,173
4.	K = 39,019	Ca = 39,99	Sc = 43,98	Ti = 49,846	Vd = 51,256	Cr = 52,009	Mn = 53,906	
5.	Cu	Zn = 64,905	Ga = 68,854	—	As = 74,918	Se = 78,797	Br = 79,768	Rh = 104,055 Ru = 104,217 Pd = 105,737 Ag = 107,675
6.	Rb = 85,251	Sr = 87,374	Yt = 89,816	Zr = 89,367	Nb = 94	Mo = 95,527	—	
7.	Ag	Cd = 111,77	In = 113,398	Sn = 117,698	Sb = 119,955	Te = 127,96	J = 126,557	—
8.	Cs = 132,583	Ba = 136,763	La = 138,526	Ce = 140,424	Di = 146,18	Th = 148,8 (?)	—	—
9.					Er = 165,891	—	—	Ir = 192,651 Pt = 194,415 Os = 198,494 Au = 196,155
10.			Yb = 172,76		Ta = 182,144	W = 183,61	—	
11.	Au	Hg = 199,712	Tl = 203,715	Pb = 206,471	Bi = 207,523	Ng = 214	—	—
12.		—		Th = 233,414	—	Ur = 238,482		—

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

I. ABTHEILUNG.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

I. ABTHEILUNG.

EINLEITUNG. · SPECIELLER THEIL: FETTREIHE.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1881.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

EINLEITUNG.

Keinem der bisher bekannten Elemente kommt eine gleiche Fähigkeit, Verbindungen ilden, zu, wie dem Kohlenstoff. Ist schon jetzt die Zahl der Kohlenstoffverbindungen nach Tausenden zu schätzen, so gestatten unsere heutigen theoretischen Anschauungen lenu diese Zahl fast bis ins Unendliche zu steigern. Eine solche aufsergewöhnliche e von Verbindungen muss es natürlich wünschenswerth erscheinen lassen, die Koh- offverbindungen von den übrigen Elementen getrennt abzuhandeln. Dies ist nun auch t schon üblich gewesen, wenngleich die gröfste Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen in neuerer und neuester Zeit aufgefunden worden ist. Man hat bisher die Kohlen- erbindungen als „organische Verbindungen" zusammengefasst und die Chemie des enstoffs als „organische Chemie" bezeichnet. Der Grund dazu lag in dem Umstande, die seit der Einführung exakter Forschungsmethoden in die Chemie bekannten Koh- offverbindungen (fast) sämmtlich dem Pflanzen- und Thierreiche entstammten. Das t „organische" Verbindung barg aber noch einen anderen Sinn. Die verhältniss- g einfacher zusammengesetzten Verbindungen der übrigen Elemente zeigen meist gröfsere Beständigkeit, namentlich im Verhalten gegen Hitze, als die Kohlenstoff- ndungen, und es gelang frühzeitig, zahlreiche Körper des Mineralreiches künstlich umachen. Die Erfolglosigkeit analoger synthetischer Versuche in der „organischen" ie führte dazu, bei der Bildung von Kohlenstoffverbindungen die Wirkung einer be- ren Kraft — der **Lebenskraft** — anzunehmen. WÖHLER's folgenschwere Ent- ng der künstlichen Bildung des **Harnstoffes** aus unorganischen Elementen (1828) ütterte zwar den Glauben an diese Kraft, aber trotz mancher bald nachher gelungener hesen, so z. B. der Essigsäure u. a., definirte doch noch 1849 BERZELIUS in seinem buche die organische Chemie als die Chemie der Körper, welche unter dem Ein- der Lebenskraft gebildet werden. Diese Definition ist rasch unhaltbar geworden, die Lebenskraft als überflüssig verschwunden. Immer zahlreicher wurden die Fälle ünstlichen Bildung und Nachbildung von „organischen" Verbindungen, so dass man überzeugte, dass in der organischen Chemie dieselben Kräfte und Gesetze herrschen, n der unorganischen. Man musste daher nach anderen Unterscheidungsgründen en. Schon LAVOISIER, der grofse Reformator unserer Wissenschaft, hatte beobachtet, **alle** organischen Körper bei ihrer Verbrennung Kohlensäure entwickeln. Was wäre her gewesen, als die organische Chemie, schon damals, als die Chemie der Kohlen- erbindungen zu bezeichnen? Dem widersprach nur das Verhalten der einfachsten enstoffverbindungen wie des Kohlenoxyds, des in Bergwerken vorkommenden Sumpf- und namentlich der Kohlensäure, deren Salze (wie Kalkstein, Magnesit, Witherit u. allgemein als Mineralien in der Natur verbreitet sind. Um nicht die Kohlensäure organische Verbindung bezeichnen zu müssen, definirte L. GMELIN die organische ie als die Chemie derjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als **ein** Atom enstoff (im Molekül) enthalten. Dann sind aber auch der Holzgeist CH_4O und die n Ameisen enthaltene Ameisensäure CH_2O_2 **keine** organischen Verbindungen. Wie sicht, ist auch diese Beschränkung nicht haltbar, und wir müssen kurz die organische ie als die Chemie aller Kohlenstoffverbindungen erklären. Dass die Kohlensäure ich **eine organische** Säure ist, wird sich später mit Evidenz herausstellen: sie ist Anfangsglied einer ganzen Reihe analoger (homologer) Säuren. Mit dem Kohlenstoff „Minerals" — des Witherits $BaCO_3$ — hat BERTHELOT (*Ann. de chim. et de* [3] 53, 69) eine ganze Reihe complicirter organischer Verbindungen dargestellt.

Die Kohlenstoffverbindungen sind allgemein verbreitet im Pflanzen- und Thierreich. Verhältnissmäfsig zahlreicher sind aber die durch Synthese bereiteten Kohlenstoffver- ungen. Ausgedehnte Industrien (Kreosot, Theerfarbstoffe) beruhen auf der Verarbei-

tung der auf künstlichem Wege (trockne Destillation von Steinkohlen) gewonnenen „ ganischen“ Körper.

Trotz ihrer ausserordentlichen Anzahl ist die Zusammensetzung der Kohlenst verbindungen eine verhältnissmäſsig einfache. Die natürlich vorkommenden Verbindung bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauersto so dass diese Elemente zuweilen die „organischen“ genannt werden. Zu ihnen gesellt s zuweilen noch der Schwefel. Dieselben fünf Elemente finden sich auch am häufigs in den künstlich dargestellten Verbindungen, doch sind unter letzteren Verbindung mit allen übrigen Elementen bekannt. Von einer qualitativen und quantitativ Analyse der Kohlenstoffverbindungen, im Sinne der Mineralanalyse, kann nicht Rede sein. Die „organische“ Analyse beschränkt sich auf die Ermittelung der in ei Verbindung vorkommenden Elemente und deren quantitative Bestimmung („Element analyse“).

Die Gegenwart des Kohlenstoffes ergiebt sich meist aus dem Verhalten der Kör in der Hitze. Erhitzt man Letztere für sich — oder sicherer — leitet man ihre Däm durch ein glühendes Rohr, so tritt meist Schwärzung der Substanz und Ausscheidu von Kohle ein. An dieser Eigenschaft erkennt man gewöhnlich die „organischen Su stanzen“ in der Mineralanalyse. Es ist aus dieser bekannt, wie hinderlich die Gegenw organischer Körper bei der Analyse ist. Bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker und ande organischer Körper bleiben die meisten Reaktionen vieler Metalloxyde aus. Man ist dal genöthigt durch Glühen die zu untersuchende Substanz, zunächst von organischen B mengungen, zu befreien. Etwas Aehnliches hat man aber auch bei der organischen An lyse zu befolgen.

Es muss hervorgehoben werden, dass es „organische“ Verbindungen giebt, die be Glühen sich wohl zersetzen, aber nicht schwärzen (Oxalsäure und viele Oxalate). I vollkommen sicherer Nachweis des Kohlenstoffs ist also nur möglich durch totale V brennung der Substanz und Untersuchung der Verbrennungsprodukte. Man verfährt v bei der quantitativen Elementaranalyse, d. h. man glüht die Substanz mit einem lei reducirbaren Körper (CuO, $PbCrO_4$) und fängt die Verbrennungsgase zunächst in ein Chlorcalciumrohr und dann in einem Kaliapparat auf. Aus der Gewichtszunahme d Letzteren ergiebt sich die Gegenwart von Kohlensäure, deren Gegenwart auch durch Füll des Kaliapparates mit Kalk- oder Barytwasser sichtbar gemacht werden kann. Das A treten von Wassertropfen im Chlorcalciumrohr deutet gleichzeitig die Gegenwart v Wasserstoff in der Substanz an.

Alle übrigen Elemente lassen sich in einer Kohlenstoffverbindung eigentlich n sicher nachweisen nach der Zerstörung der organischen Substanz. Das Chloroform, e Substanz mit fast 90 Procent Chlor, giebt selbst beim Kochen mit Silberlösung kei Niederschlag von Chlorsilber. In den Verbindungen der Schwefelsäure mit Kohlenwas stoffen, organischen Säuren u. s. w. kann die Schwefelsäure nicht durch Ausfällen n Barytlösung erkannt werden. Alle diese Reactionen treten aber ein, sobald durch l handlung mit Oxydationsmitteln der Kohlenstoff entfernt oder in CO_2 übergeführt word ist. Zum Nachweise von Chlor, Brom und Jod genügt ein Glühen der Substanz n Kalk. Bei Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen glüht man die Substanz mit ein Gemisch von Salpeter und Soda oder von Soda und Kaliumchlorat und weist in der g glühten Masse die gebildete Schwefelsäure (resp. Selensäure u. s. w.) nach den gewöl lichen Regeln der Mineralanalyse nach. Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren z Nachweise und zur Bestimmung von unorganischen Elementen in organischen Verb dungen beruht auf der Oxydation der Letzteren durch Erhitzen mit starker Salpetersäu im Rohr. Hierbei wird aller Kohlenstoff zu CO_2 oxydirt, und man hat es nun mit a schlieſslich unorganischen Verbindungen zu thun, die in bekannter Weise erkannt u bestimmt werden können (Verfahren von CARIUS).

In vielen Fällen ist es möglich, ein abgekürztes, rascher zum Ziele führendes V fahren anzuwenden. Um Chlor, Brom oder Jod zu entdecken genügt es, die Substa mit reinem Kupferoxyd, das man in das Oehr eines Platindrahtes gebracht hat, zunäc in der inneren und dann in der äuſseren Flamme eines BUNSEN'schen Gasbrenners erhitzen. Eine eintretende Grünfärbung der Flamme zeigt die geringsten Spuren d genannten Metalloïde an, und aus der Dauer der Grünfärbung lässt sich ein Schluss a den relativen Gehalt der Substanz an Chlor, Brom oder Jod ziehen (BEILSTEIN, *B.* 5, 62

Um Schwefel nachzuweisen, glüht man die Substanz mit Natrium in einem dün wandigen Probirröhrchen und wirft den Glührückstand, nach dem Erkalten, in ang säuertes Wasser. Man bemerkt hierbei eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff. O man bringt die geglühte Masse in eine Lösung von Nitroprussidnatrium: bei Gegenw von Schwefel (Na_2S) entsteht eine violette Färbung (SCHÖNN, *Fr.* 8, 52 u. 399).

Um Phosphor nachzuweisen, glüht man die Substanz mit Magnesiumfeile in ei

röhre und fügt, nach dem Erkalten, etwas Wasser hinzu. Es entweicht zwiebelartig ender Phosphorwasserstoff, und die Röhre leuchtet im Dunkeln (SCHÖNN, *Fr.* 8, 55). Den **Stickstoff** erkennt man durch Glühen der Substanz in einem engen Glasshen mit Natrium bis zur Verflüchtigung des Ueberschusses an Letzterem. Die ger Masse hält Cyannatrium (LASSAIGNE). Man bringt sie in Wasser, giebt Eisenul-, Eisenoxydlösung und etwas Natronlauge hinzu, erwärmt gelinde und säuert mit äure an. Bei Gegenwart von Stickstoff bleibt nun ein Rückstand von Berlinerblau ist. — Auch durch Glühen mit Natronkalk kann häufig der Stickstoff in der Form Ammoniak erkannt werden. (S. quantitative Bestimmung.)
Schwefelhaltige organische Substanzen geben beim Glühen mit Natrium Rhodanum. Glüht man dieselben mit Eisenpulver und Natrium, so geht das Rhodannatrium yannatrium über und kann aus der Schmelze durch Wasser ausgezogen werden. BSEN, *B.* 12, 2318).
Die **Metalle** bleiben, als nicht flüchtig, beim Glühen der organischen Substanzen k. Bilden dieselben nicht leicht durch Kohle reducirbare Oxyde, so erhält man Glühen die freien Oxyde (z. B. CaO) oder deren Carbonate (z. B. Na_2CO_3, $BaCO_3$..) ückstande, welche dann leicht an den charakteristischen Reaktionen erkannt werden n. Leicht reducirbare Metalloxyde hinterlassen natürlich beim Glühen das freie l. Der Nachweis und die Bestimmung von Silber, Gold, Platin in organischen Verngen geschieht daher einfach durch Glühen (und Wägen des Rückstandes). — Was hen diesen Extremen liegt, verhält sich auch intermediär. Die organischen Bleisalze lassen z. B. beim Glühen meist ein Gemenge von freiem Blei und von Bleioxyd. t flüchtige Metalle (Quecksilber) lassen sich begreiflicherweise durch bloſses Glühen r entdecken. Zum Nachweise und zur Bestimmung solcher Elemente (Hg, Cd, As..) rt man am besten die Substanz durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr.

Quantitative organische Analyse.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Enthält die zu analysirende anz, auſser Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff, so verbrennt man sie besten, nach LIEBIG (*P.* 21, 1) mit Kupferoxyd. Letzteres bereitet man durch n von Kupfernitrat. Man erhält es dann in Form eines feinen Pulvers, iemlich hygroskopisch ist und daher, nach dem Glühen, im Exsiccator n mit Chlorcalciumröhren versehenen Glasbirnen (Fig. 1) aufzubewahren Viel weniger hygroskopisch ist das **gekörnte** Kupferoxyd. Um ein s darzustellen, erhitzt man Kupferoxyd in einem hessischen Tiegel bis Weichwerden der Masse, aber nicht bis zum Schmelzen, da sonst das oxyd den Tiegel durchbohrt. Das zusammengebackene Kupferoxyd in eisernen Mörser gestoſsen und durch Metallsiebe geschlagen.
Das gekörnte Kupferoxyd hat vor dem pulverigen, auſser der geringeren skopität, noch den weiteren Vorzug, dass es gestattet, das Verbrenrohr vollständig anzufüllen und doch den Gasen freien Durchzug zu ren. — Ein grobes Kupferoxyd kann man auch durch Glühen von hnittenem Kupferdraht im Luftstrome darstellen. Es ist rathsam, vor Analyse das Kupferoxyd durchzuglühen.
Zur Ausführung einer Elementaranalyse bedient man sich eines 40—45 cm n und etwa 12 mm (im Lichten) weiten Verbrennungsrohres aus schwer elzbarem Kaliglase, das an einem Ende bayonnetförmig ausgezogen ist 2). Das weite Ende der Röhre wird vor der Glasbläserlampe rund molzen. Nachdem das Rohr gehörig gereinigt ist, trocknet man es h Erhitzen und Durchsaugen von trockener Luft durch ein bei *e* aufes Chlorcalciumrohr. Ist das Rohr vollkommen trocken, so schmilzt man die Spitze



Fig. 1.

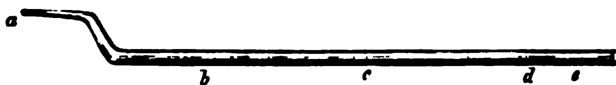


Fig. 2.

s ab. Nun bringt man eine etwa 3 cm lange Schicht gekörntes Kupferoxyd in das t, hierauf die Substanz und füllt das Rohr mit Kupferoxyd voll. Durch einen durch-

bohrten Gummipfropf verbindet man das Verbrennungsrohr mit dem Chlorcalciumapparate (Fig. 3),* wobei die Kugelröhre (*a*) des Chlorcalciumrohres an das Verbrennungsrohr kommt. An das Chlorcalciumrohr fügt man den Kaliapparat (Fig. 4 oder 5) (die gröfsere Kugel *d* kommt zunächst an das Chlorcalciumrohr) und an den Kaliapparat endlich das Kalirohr (Fig. 6). Statt der Kaliapparate kann man auch zweckmäfsig mit Natronkalk gefüllte U-Röhren anwenden (s. Fig. 13. S. 9).

Ist die Substanz fest und nicht flüchtig, so wägt man sie im Platinschiffchen ab. Ist sie flüssig und flüchtig, so füllt man sie in eine (gewogene) ausgezogene Kugel oder Röhre (Fig. 7). Das Einfüllen geschieht auf die Weise, dass man die ausgezogene Spitze in die Substanz taucht und die Kugel erhitzt. Beim Erkalten steigt etwas Substanz in die Kugel. Man kehrt letztere um, taucht sie wieder in die Substanz, erhitzt die Kugel,

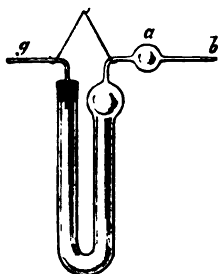


Fig. 3a.

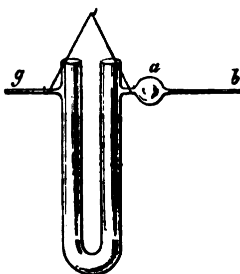


Fig. 3b.

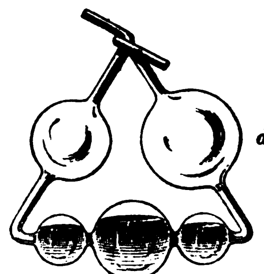


Fig. 4.

lässt erkalten und wiederholt dies, bis genügend Substanz in die Kugel gestiegen ist. Oder man taucht das Röhrchen in die Substanz und bringt das Ganze unter die Luftpumpe. Man pumpt aus und lässt, wenn genügend Luft aus dem Kügelchen ausgetreten ist, wieder Luft eintreten. Dann füllt sich das Röhrchen mit Substanz. (In dieser Weise geschieht das Einfüllen, wenn die Substanz sich beim Erhitzen zersetzt). Die im Capillarrohr befindliche Substanz treibt man (durch Erhitzen) möglichst aus; dann wird das Röhrchen zugeschmolzen und gewogen. Schreitet man zur Analyse, so wird durch einen Feilstrich das capillare Ende des Röhrchens abgeschnitten, die Kugel mit der Substanz in die Verbrennungsröhre geworfen und das abgeschnittene Röhrenende hinterdrein.

Die Chlorcalciumröhren füllt man mit körnigem, vom Pulver durch Sieben befreiten Chlorcalcium. Durch eingelegte Baumwollenbüschel verhindert man das Fortführen

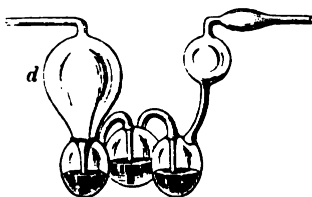


Fig. 5.

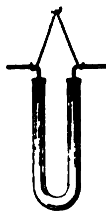


Fig. 6.

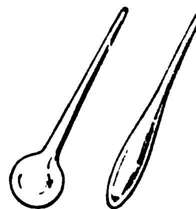


Fig. 7.

von Chlorcalciumpartikel durch den Gasstrom. Weil das Chlorcalcium häufig basisc[illegible] Verbindungen beigemengt enthält, leitet man durch ein frischgefülltes Chlorcalciumr[illegible] zunächst trockene Kohlensäure und dann trockene Luft.

Die aufrechtstehenden GEISSLER'schen Kaliapparate (Fig. 5) sind die bequemst[illegible] Man füllt sie mit einer Lösung von 1 Theil Aetzkali in 2 Theilen Wasser. Die währe[illegible] der Analyse durch die Kalilauge hindurchgehenden Gase entführen einen Theil des Was[illegible] der Kalilauge. Man verbindet daher den Kaliapparat mit einem Kalirohr (Fig. [illegible] d. h. einem U-förmigen, mit Kalistücken gefülltem Rohre, in welchem der Wasserdam[illegible]

* VOLHARD. A. 176, 340.

r auch die Kohlensäure zurückgehalten wird, falls infolge einer stürmischen Gasrickelung ein Theil der Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchen sollte.

Ist das Verbrennungsrohr beschickt, in den Verbrennungsofen gelegt und mit den sorptionsapparaten verbunden, so überzeugt man sich zunächst von dem dichten Verlusse aller Apparate, dadurch, dass man durch ein angefügtes Chlorcalciumrohr an n Kalirohre saugt. Lässt man hierauf wieder Luft eintreten, so steigt die Kalilauge Kaliapparate an der dem Chlorcalciumrohre zugewandten Seite und bleibt — wenn s schliefst — auf der gleichen Höhe stehen. Nun schreitet man zum Erhitzen, das einfachsten im ERLENMEYER'schen Gasofen (Fig. 8) vorgenommen wird. In Ergelung von Gas dient der LIEBIG'sche Röhrenofen (Fig. 9), der mit Holzkohlen be-

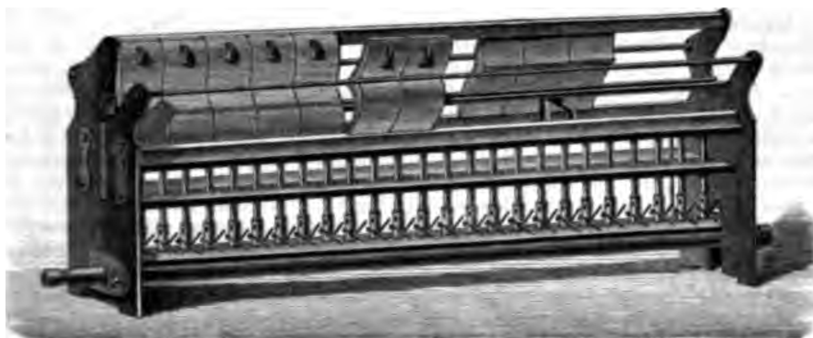


Fig. 8.

heizt wird, und in welchem man die Hitze durch eingesteckte Schirme (Fig. 10) regulirt. Man erhitzt zunächst das vordere und dann das hintere Ende mit der ausgezogenen Spitze, damit sich dort im Verlaufe der Verbrennung keine Substanz condensirt. Das dere Ende der Verbrennungsröhre lässt man etwa 3 cm weit aus dem Ofen herausgen, damit durch die Hitze des Ofens der Pfropf am Chlorcalciumrohr nicht verbrennt. Ist jedoch das Ende zu weit heraus, so condensirt sich dort Wasser, das nicht ins Chlorcalciumrohr gelangt. Hat man ein genügend grofsen Antheil (etwa 6—8 cm) des deren Endes zum Glühen erhitzt, so beginnt man sehr allmälig, auch die Substanz zu hitzen. An der Schnelligkeit der durch die Kalilauge hindurchgehenden Gasblasen hat man einen Mafsstab für den Gang der Verbrennung. Sie dürfen die Gasblasen so schnell durchstreichen, dass man sie nicht zählen kann. Zwei Gasblasen in der Sekunde sind

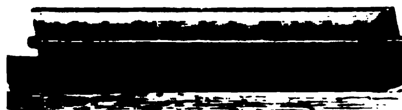




Fig. 9.



Fig. 10.

e genügende Geschwindigkeit. Bei rascherer Gasentwickelung kann unverbrannte Subs ins Chlorcalciumrohr gelangen, oder die Kohlensäure wird nicht völlig absorbirt. n schreitet mit dem Erhitzen vom hinteren Ende, wo die Substanz liegt, zum vorderen de fort. Ist die Verbrennung beendet, so gehen die Gasblasen nur sehr langsam durch Kaliapparat, und zuletzt steigt die Kalilauge zurück, d. h. in die dem Chlorcalciumre zunächst befindliche gröfsere Kugel. Man beschleunigt den Eintritt dieses Momentes ch Saugen am Kalirohr. Nun lässt man das ausgezogene Ende des Verbrennungsres sich abkühlen und verbindet es dann durch einen kurzen Kautschukschlauch , A. 187, 143) mit den Trockenapparaten und dem Sauerstoffgasometer. Ist man thigt eine lange Leitung anzuwenden, so schalte man, kurz vor der Verbrennungsre, ein Chlorcalciumrohr ein. Der Sauerstoff, welcher die letzten kohligen Antheile von Substanz verbrennen soll, wird zunächst durch Kalilauge geleitet und dann durch System von Röhren, die mit Chlorcalcium und mit Aetzkalistücken oder Natronkalk

gefüllt sind. Jetzt wird durch eine Kneifzange das im Kautschukschlauch befindliche Ende der Verbrennungsröhre aufgebrochen und Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr geleitet, bis sich ein an das Kalirohr gehaltener glimmender Span entzündet.

Da der Sauerstoff specifisch schwerer als Luft ist, so muss schliefslich der in den Absorptionsapparaten befindliche Sauerstoff durch reine und trockene Luft verdrängt werden. Man löst zu diesem Zwecke die Verbindung zwischen dem Sauerstoffgasometer und den Trockenapparaten und saugt dann am Kalirohr, oder man benutzt ein besonderes Luftgasometer und leitet die Luft zunächst durch Reinigungs- und Trockenapparate (wie beim Sauerstoff) und dann in das Verbrennungsrohr. Nun werden die Absorptionsapparate auseinander genommen und durch Kautschukröhren, in denen Glasstäbchen stecken, verschlossen. Haben die Apparate Zimmertemperatur angenommen, so reibt man sie — wie vor dem Wägen — mit einem Leinentuche ab und wägt sie (immer ohne die Kautschukröhren). Das Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre kann sofort wieder benutzt werden.

Hat man viele Verbrennungen hinter einander auszuführen, so empfiehlt es sich, ein an beiden Seiten offenes Verbrennungsrohr anzuwenden, das man zu $^2/_3$ mit gekörntem Kupferoxyd zwischen Stopfen von Asbest oder Platindrahtnetz (Löwe, *Fr.* 9, 218), anfüllt. Vor der Analyse, während die Absorptionsapparate gewogen werden, erhitzt man die Kupferoxydschicht zum Glühen und leitet trockene Luft hindurch. Dann fügt man die Absorptionsapparate an und schiebt die im Schiffchen befindliche Substanz in das Verbrennungsrohr. Die Verbrennung wird in einem stetig unterhaltenen Luftstrome ausgeführt. Zuletzt leitet man Sauerstoff und dann wieder Luft durch. Das Rohr ist nun wieder zu einer Analyse völlig hergerichtet. Man nimmt das Schiffchen heraus und führt eine neue Portion Substanz in das Verbrennungsrohr ein. Verbrennungen im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd: Glaser, *A. Spl.* 7, 215.

Enthält die Substanz aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, noch andere Elemente, so erleidet das gewöhnliche Verfahren der Elementaranalyse einige Aenderungen. Sind nämlich **Chlor**, **Brom** oder **Jod** vorhanden, so können sehr leicht Antheile dieser Metalloïde in das Chlorcalciumrohr und in den Kaliapparat gelangen. Man vermeidet diese Fehlerquelle durch Einschieben einer Spirale aus Silberblech oder dickem Draht in das vordere Ende (in der Nähe des gewogenen Chlorcalciumrohres) der Verbrennungsröhre. Die Silberspirale kann wiederholt benutzt werden; ist sie zu sehr mit Haloïdsilber bedeckt, so glühe man sie im Wasserstoffstrome aus. (Viel weniger bequem ist es, die Absorption des freien Chlors u. s. w. durch eine eingeschobene Kupferspirale oder Kupferblech zu bewirken. Man darf diese Spirale während der Verbrennung nicht zu heifs halten, da sonst Chlorkupfer u. s. w. in das Chlorcalciumrohr sublimirt).

Enthält die Substanz **Stickstoff** (namentlich in der Form von NO oder NO_2), so treten bei der Verbrennung salpetrige Dämpfe auf, die zum Theil im Chlorcalciumrohr condensirt, zum Theil von der Kalilauge absorbirt werden. Um dies zu vermeiden, schiebt man in das vordere Ende der Verbrennungsröhre Kupferspiralen oder Kupferblech ein und erhitzt dieses während der ganzen Verbrennung zum Glühen. Dadurch werden alle Stickstoffoxyde zerlegt. Sehr wirksam ist zu diesem Zweck ein durch Glühen von körnigem Kupferoxyd im Wasserstoffstrome bereitetes Kupfer. Dasselbe hält aber hartnäckig Wasserstoff zurück und muss daher vor der Anwendung scharf erhitzt werden, sonst fällt die Wasserstoffbestimmung zu hoch aus.

Enthält die Substanz **Schwefel** (oder *Selen*, *Tellur*), so kann während der Analyse schweflige Säure in die Absorptionsapparate gelangen. Man verbrennt dann die Substanz nicht mit Kupferoxyd, sondern mit **Bleichromat**. Letzteres, in bekannter Weise durch Fällen von Bleizucker mit Kaliumbichromat bereitet, wird vorsichtig im hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse sofort in eine mit Wasser gefüllte Kupferschale ausgegossen. Das erstarrte Bleichromat ist nun sehr spröde geworden und lässt sich, nach dem Filtriren und Trocknen, leicht pulvern. Dem gepulverten Bleichromat mengt man $^1/_{10}$ seines Gewichtes geschmolzenes und gepulvertes **Kaliumbichromat** (Mayer, *A.* 95, 204) bei. Von dieser Mischung bringt man zunächst etwas in das Verbrennungsrohr, führt dann die Substanz ein und füllt das Rohr mit dem Chromatgemisch an. Man klopft dann das Rohr etwas auf, um über dem Chromat eine Rinne zu bilden, durch welche die Verbrennungsprodukte entweichen können. Die Verbrennung wird wie gewöhnlich ausgeführt; aller Schwefel bleibt im Verbrennungsrohr als nicht flüchtiges Bleisulfat.

Die Verbrennungen mit Bleichromat erfolgen leicht und vollständig, auch besitzt dieser Körper vor dem Kupferoxyde den Vortheil nicht hygroskopisch zu sein. Die Wasserstoffbestimmungen fallen daher genau aus. Gegen das Ende der Verbrennung schmilzt das Bleichromat meist infolge der steigenden Hitze und greift dadurch das Glas so an, dass die Verbrennungsröhre beim Erkalten fast regelmäfsig springt. (Bei

dung von Kupferoxyd kann ein und dasselbe Verbrennungsrohr zu mehreren Anadienen). Um das gebrauchte Bleichromat wieder benutzen zu können, befeuchtet s. nach dem Pulvern, mit conc. Salpetersäure und glüht es durch, so lange noch ige Dämpfe entweichen. Hierdurch wird das bei der Verbrennung gebildete Chromrieder zu Chromsäure oxydirt (VOHL, *A.* 106, 128).

tickstoff- und schwefelhaltige Substanzen kann man auch in der Art ana-. dass man sie in einem beiderseitig offenen Rohre mit Kupferoxyd im Sauerstoffverbrennt. Nur füllt man das vordere Ende der Verbrennungsröhre — 5 cm - mit Bleisuperoxyd und lässt diesen Antheil der Röhre aus dem Verbrennungsrervorragen. Dieser Theil des Rohres wird während der Verbrennung durch ein d auf 180—200° erhitzt, damit sich daselbst kein Wasser condensiren kann. Ist erbrennungsrohr mit Sauerstoff gefüllt, so schreitet man zur Analyse und unterrtwährend einen Ueberschuss von Sauerstoff im Verbrennungsrohre. Dadurch werlle Stickstoffoxyde in NO_2 verwandelt und vom Bleisuperoxyd zurückgehalten ER, *Fr.* 17, 1). Aber auch der Schwefel bleibt als Bleisulfat beim Bleisuperoxyd. nthält die Substanz Alkalien oder Erden (namentlich Baryt oder Strontian), ibt bei der Verbrennung ein Theil des Kohlenstoffes, im Rohr, als Carbonat zurück. erfährt dann wie bei schwefelhaltigen Substanzen, d. h. man verbrennt mit dem ch von 10 Thln. Bleichromat und 1 Thl. Kaliumbichromat. Bei Glühhitze treibt romsäure (im $K_2Cr_2O_7$) die Kohlensäure aus, und die Kohlenstoffbestimmungen richtig aus.

örper, die beim Anheizen verpuffen, können nicht im Schiffchen in das Verungsrohr eingeführt werden. Man verbrennt dieselben mit pulverigem Kupferoxyd auch $PbCrO_4$). Nachdem etwas Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr eingeführt ı ist, schüttet man (aus einer gewogenen Röhre) die (feste) Substanz ein, füllt das nnungsrohr mit pulverigem Kupferoxyd und mischt die Substanz mit dem Kupferdurch Umrühren mit einem Kupferdrahte, dessen Ende korkzieherartig gedreht ler man mischt die Substanz mit dem Kupferoxyde in einer trockenen Porzellanale und schüttet das Gemenge durch einen Kupfertrichter in das Verbrennungs-Pistill und Reibschale werden mit Kupferoxyd nachgespült. Sehr explosive azen (z. B. Nitroglycerin) lassen sich nur durch Verbrennen in einer luftleeren gefahrlos analysiren (s. gleichzeitige Bestimmung von Kohlen-, Wasser- und off. S. 9).

ehr schwer verbrennliche Körper (namentlich stickstoff-, schwefel- und chlor-) verbrennt man am besten im offenen Rohre im Sauerstoffstrome. Man verfährt i der Analyse von stickstoffhaltigen Substanzen angegeben (nach KOPFER, s. oben). mäfsig ist es dabei, die Substanz im Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat zu reuen (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 80).

in anderes Princip der organischen Analyse beruht auf der Verbrennung ibstanz (es genügen 10—12 mg) mit einer gewogenen Menge (60—70 mg) Kaliumt in einer luftleer gepumpten Röhre (SCHULZE, *Fr.* 5, 269). Letztere wird in iserne Röhre gelegt, die man 20 Minuten lang zum schwachen Glühen erhitzt. öffnet man das Verbrennungsrohr unter Quecksilber, führt die Verbrennungste in ein getheiltes Rohr über, misst das Gesammtgasvolumen und bestimmt hiere Kohlensäure durch Absorption mit Kali. Aus dem Gewicht des Kaliumchlorates net sich die Menge des angewandten Sauerstoffes, und da 1 Vol. Kohlensäure auch . Sauerstoff enthält, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge Sauerstoff, welche Verbrennen des Wasserstoffes in der Substanz verbraucht wurde. Man bestimmt urch diese Art der Verbrennung den Kohlenstoff und Wasserstoff in der Substanz. lt letztere noch Stickstoff und ist man gewiss, dass am Ende der Verbrennung aller off frei (und nicht an Sauerstoff gebunden) in der Röhre vorhanden ist, so braucht ur, nach Absorption der Kohlensäure, auch noch den Sauerstoff (etwa durch pyrosaures Alkali) zu absorbiren, um als Rest den Stickstoff zu erhalten. Dann hätte n einer Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt.

twas abweichend verfährt FRERICHS (*B.* 10, 26). Er erhitzt die Substanz (höch-0,1 g) mit einer gewogenen Menge (4—5 g) Quecksilberoxyd in einer luftleer geen Röhre einige Stunden lang zur schwachen Rothgluth. Dann verbindet er erbrennungsrohr mit einem (gewogenen) Phosphorsäurerohr und führt vermittelst Quecksilberpumpe die Verbrennungsgase (CO_2, H_2O und N) in ein Eudiometer über. Vasser bleibt im Phosphorsäurerohr und wird gewogen. Die Kohlensäure absorbirt durch Kali und erhält als Rückstand den Stickstoff. Das Verbrennungsrohr wird h stark geglüht und aller Sauerstoff mit der Quecksilberpumpe in das getheilte übergeführt und gemessen. Es soll auf diese Weise möglich sein, in einer Anaier Elemente (C, H, N und O) zu bestimmen.

Bestimmung des Stickstoffes. 1. Volumetrische (absolute) Bestimmung nach DUMAS. Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. Das Verfahren beruht auf der Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd, wobei die Verbrennungsprodukte über Kalilauge aufgefangen werden. Hier wird die Kohlensäure verschluckt, und es bleibt nur Stickstoff übrig. Vorher muss natürlich alle Luft aus dem Verbrennungsrohr entfernt werden.

In ein etwa 70 cm langes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr bringt man zunächst eine 12—15 cm lange Schicht von fein gepulvertem und scharf getrocknetem Magnesit ($MgCO_3$) und darauf einen Pfropf von ausgeglühtem Asbest. Hierauf folgt eine 5 cm lange Schicht Kupferoxyd*, dann das innige Gemenge der Substanz mit pulverigem Kupferoxyd, hierauf wieder Kupferoxyd und endlich eine etwa 20 cm lange Schicht von reinem, metallischem Kupfer (am besten durch Wasserstoff reducirtes körniges Kupferoxyd oder oxydirte und dann reducirte Drehspäne u. s. w.).

Man erhitzt anfangs nur den Magnesit und fängt von Zeit zu Zeit Proben des entweichenden Gases in einer Proberöhre über Quecksilber auf. Wird durch in das Proberohr eingeführte Kalilauge alles Gas absorbirt, so ist alle Luft aus dem Apparate verdrängt und man schreitet zur Verbrennung. Zu diesem Zwecke lässt man den Magnesit langsam erkalten und erhitzt sofort die Kupferoxydschichten b und d, sowie das Kupfer e. Nun wird auch das Gemenge von Substanz und Kupferoxyd, von d nach c schreitend,

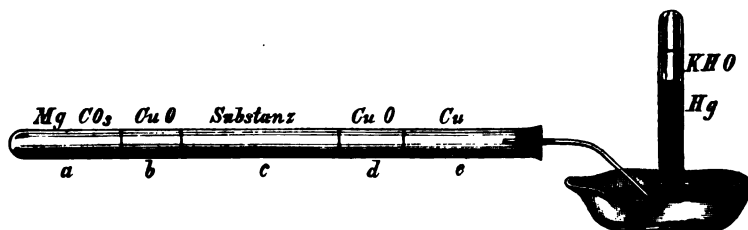


Fig. 11.

erhitzt. Die entweichenden Gase fängt man in einer getheilten und mit Quecksilber gefüllten Röhre, in welche man zuvor etwa 25 ccm Kalilauge (1 Thl. KHO, 2 Thl. H...) gebracht hat, auf. Das getheilte Rohr steht in einer mit Quecksilber gefüllten Porzellanschale oder Mörser. Ist die Verbrennung beendet, so erhitzt man wiederum den Magnesit zum Glühen und treibt durch die entwickelte Kohlensäure den Rest von Stickstoff aus dem Verbrennungsrohr in das getheilte Rohr. Nach einigem Stehen und wiederholtem Schütteln (um die Absorption der letzten Spuren CO_2 zu beschleunigen) hebt man das getheilte Rohr aus dem Quecksilber heraus und taucht es in einen grofsen, mit Wasser gefüllten Cylinder. Dadurch fliefst natürlich sofort alles Quecksilber aus der Röhre, und auch die Kalilauge wird rasch durch Wasser ersetzt. Man taucht die getheilte Röhre so tief in den Cylinder, dass das Wasser in der Röhre und aufserhalb derselben in gleicher Höhe steht, liest das Gasvolumen ab und notirt zugleich die Temperatur des Gases (d. h. des Wassers im Cylinder) und den Barometerstand.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffes ergiebt sich aus der Formel:

$$p = \frac{v \cdot (B - w) \cdot 0{,}001256}{(1 + 0{,}00366 \cdot t) \cdot 760}$$

wo v = das abgelesene Volumen des Stickstoffes bedeutet,
B = der Barometerstand,
w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t,
0,001256 = das Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mg.

In dieser Formel ist

$$\frac{0{,}001256}{(1 + 0{,}00366 \cdot t) \cdot 760}$$

ein nur von der Temperatur abhängiger Ausdruck. Um die Berechnung der Resultate zu vereinfachen, hat daher BROWN (Z. 1865, 690) eine Tabelle geliefert, welche die Werthe dieses Ausdruckes für verschiedene Temperaturen enthält. — Noch zweckmäfsiger sind die von Prof. HÜBNER in Göttingen veröffentlichten Tabellen, welche sofort das

* Man verwende kein durch Glühen von Kupfernitrat bereitetes Kupferoxyd, sondern stelle Letzteres durch Glühen von Kupferdraht im Luftstrome dar.

ı 1 ccm feuchten Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem geben.

'tickstoffbestimmungen nach DUMAS fallen meist um $^1/_4$—$^1/_2$ % zu hoch aus, weil gelingt, alle Luft durch die Kohlensäure zu verdrängen, das durch Wasser- ıcirte Kupfer hartnäckig Wasserstoff zurückhält, und dem Stickstoff zuweilen ckoxyd beigemengt ist. Der durch das Stickoxyd bewirkte Fehler lässt sich (FRANKLAND, ARMSTRONG, *Fr.* 8, 490 und THUDICHUM, WANKLYN, *Fr.* 9, 270).

Magnesit wenden THUDICHUM und WANKLYN ein Gemenge von scharf ge- (resp. geschmolzener und gepulverter) Soda und Kaliumbichromat an. Dieses entwickelt beim Glühen sehr reine Kohlensäure und es soll damit gelingen, alle verdrängen. KREUSLER (*Fr.* 12, 357) erhielt bei den Stickstoffbestimmungen tas ein Plus von 0,65 ccm Luft bei 16,6° und 752 mm. ABESSER (*Fr.* 12, 448) te den constanten Fehler zu 0,9 ccm Luft bei 0° und 760 mm. Weit rascher tändiger erfolgte die Entfernung der Luft aus dem Verbrennungsrohr unter An- der Quecksilberpumpe (FRANKLAND, *Fr.* 8, 489; GIBBS, *Fr.* 11, 206). Der in e verbleibende Stickstoff wird am Ende der Verbrennung ebenfalls durch die erpumpe in das Sammelrohr übergeführt. Sehr empfehlenswerth ist zu diesem as von HEMPEL (*Fr.* 17, 409) ausgearbeitete Verfahren, welches eine gleich- Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gestattet.

enge Verbrennungsröhre wird bei g zu einem Röhrchen ausgezogen und nach ıigen und Trocknen bei g durch einen Pfropf aus langfaserigem Asbest ver- Von g bis h folgt eine 5—8 cm ıicht Kupferpulver (erhalten durch ı von grobkörnigem, gesiebtem rd mit Wasserstoff, den man aliumhypermanganatlösung strei- . Dann kommt Kupferoxyd (h—i), as Gemisch von Kupferoxyd und (i—k), wieder Kupferoxyd (k—l), ı Asbestpfropf und endlich ein ffchen mit 0,5 g vorher geschmol- liumchlorats. Das Verbrennungs- ı nun bei m bajonnetförmig aus- and zugeschmolzen. Das Ende g ennungsröhre verbindet man mit migen Chlorcalciumrohr a (Fig. 13), Kugelansatze sich einige Tropfen er befinden. Zur Absorption der



Fig. 12.

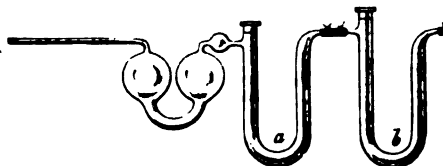


Fig. 13.

ure dient das mit Natronkalk gefüllte U-Rohr b (Fig. 13), welches mit einer chen Quecksilberpumpe verbunden wird.

Beginn der Verbrennung legt man das Chlorcalciumrohr horizontal, damit das er in die Kugeln fliesst, und pumpt den Apparat leer. Hierauf wird das Kalium- rhitzt, und wenn dessen Zersetzung beendet ist, das Rohr wieder leer gepumpt. lt man das Chlorcalciumrohr senkrecht und schreitet zur Verbrennung, nach ndigung aller Stickstoff aus dem Verbrennungsrohr gepumpt und in ein getheiltes ergeführt wird. Dann verbindet man das Ende m der Verbrennnungsröhre Sauerstoffgasometer, leitet reinen Sauerstoff in das Rohr und verdrängt endlich en Apparaten befindlichen Sauerstoff durch Luft. Die Absorptionsapparate für ı CO_2 werden abgenommen und gewogen.

hat es nach HEMPEL's Verfahren in seiner Gewalt, die Verbrennung unter hem oder vermindertem Druck auszuführen, und kann daher auch explosive itroglycerin u. s. w.) gefahrlos analysiren. Man führt in letzterem Falle die ıung im luftverdünnten Raume aus. Unbedingt erforderlich ist es, ein gasfreies nzuwenden. Nach HEMPEL soll man über das frisch reducirte, noch glühende bei 15 cm langer Schicht) 1—1½ l trockene Luft leiten und dasselbe im lang- ftstrome erkalten lassen. (Nach den von mir ausgeführten Analysen fiel der gehalt stets etwas zu hoch aus. Genaue Zahlen erhielt ich, als ich die Röhre reducirten Kupfer mit der TÖPLER'schen Pumpe verband und das Kupfer im durchglühte und im Vacuum erkalten liefs (BEILSTEIN).

bequem ist die Bestimmung des Stickstoffes nach DUMAS, ohne Anwendung von er. Man braucht dazu den Apparat von ZULKOWSKY (*A.* 182, 296; *B.* 13, 1096), ? durch einen Kautschukschlauch mit einander verbundenen Röhren besteht, von e eine (A, Fig. 14) graduirt ist. Jede Röhre enthält eine durch einen Quetsch- chliefsbare Abflussröhre. Die Röhre A wird mit dem Verbrennungsrohr verbunden,

dazwischen aber ein etwas Quecksilber enthaltendes Kugelrohr eingeschaltet. brennungsröhre wird in bekannter Weise mit Magnesit, Kupferoxyd, Substanz, I beschickt und mit A verbunden. Dann kehrt man A nach unten (s. Fig. 15), g lauge bis nach c_1 und erhitzt den Magnesit. Hierbei ist natürlich der Quet offen und c_1 geschlossen. Von Zeit zu Zeit stellt man A aufrecht und prüft, o wickelte Gas vollständig von der Kalilauge absorbirt wird. Ist letzteres dei schreitet man zur Verbrennung und treibt am Schlusse allen Stickstoff durcl Erhitzen des Magnesites in das getheilte Rohr A. Nun schließt man den Quet entfernt den Apparat vom Verbrennungsrohr, lässt ihn eine constante Temp nehmen und bringt durch Oeffnen des Quetschhahnes c_1, oder durch Eingießen lauge in B die Lauge in beiden Röhren auf das gleiche Niveau. Das Volumen stoffes wird unmittelbar abgelesen.*

2. **Bestimmung des Stickstoffes als Ammoniak.** (Verfahren von V VARRENTRAPP, *A.* 39, 257). Nach WÖHLER's Beobachtung entwickeln viele Stickstoffverbindungen beim Glühen mit Natronkalk ihren sämmtlichen Sti Ammoniak. wird in einer gefangen un trisch oder wichte nach

Diejenigen welche den zum Theil an gebunden e (Nitroso-, N ebenso Azo- u verbindung wickeln beim mit Natronl weder gar ke niak, oder den tritt nur zum dieser Form a andere Sticks entlassen bei aktion ihren in der Form v Indigo z. B. g Glühen mit N Anilin.

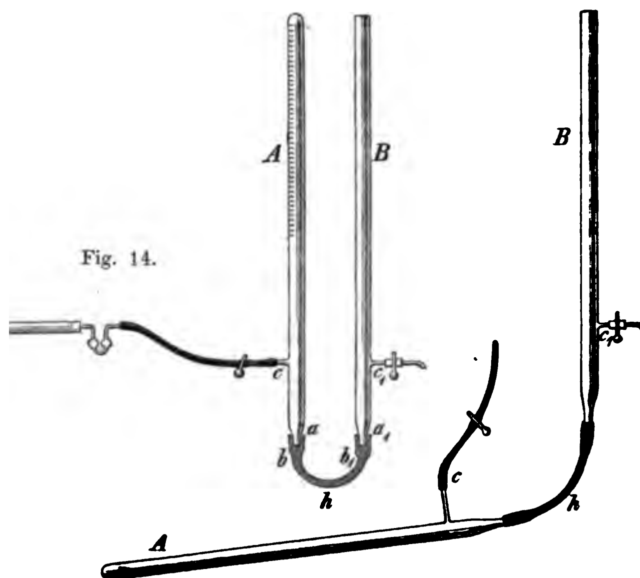


Fig. 14.

Fig. 15.

Das WILL TRAPP'sche ist daher ni mein anwendl aber bequem. führbar und dient jetzt meist zur Bestimmung des Stickstoffes in Albuminaten siologischen und agrikulturchemischen Analysen.

Unbedingt erforderlich ist ein aus salpeterfreiem Aetznatron bereiteter N weil Nitrate und Nitrite, bei Gegenwart von organischen Substanzen, mit N Ammoniak entwickeln (SCHULZE, KREUSLER, *Fr.* 12, 362). Man stellt sich de krystallisirter Soda reines Aetznatron dar und giebt auf einen Theil gelöstes A (NaOH) zwei Theile CaO. Die Masse wird verdampft, geglüht und der Rückst vert und gesiebt. Man überzeugt sich, dass beim Glühen des Natronkalkes n kein Ammoniak auftritt.

Die Analyse wird nach MAKRIS (*A.* 184, 371) ausgeführt. In ein an ei zugeschmolzenes Glasrohr von 60 cm Länge bringt man 0,3 g Zucker und mis mit etwa 6 g Natronkalkpulver. Dann folgt eine 12 cm lange Schicht von Natronkalk, hierauf 3 cm lang gepulverter Natronkalk, dann die Mischung der (0,2 g) mit 0,3 g Zucker und Natronkalkpulver und zuletzt wieder gekörnter N Man legt nun einen Asbestpfropfen vor und verbindet das Rohr mit einem Al gefäß (Fig. 16), das titrirte Säure (H_2SO_4, HCl) enthält. Zunächst erhitzt man de kalk am vorderen Ende der Röhre zum Dunkelrothglühen, sodann den Natro

* Apparat von GROVES, *B.* 13, 1341.

tanz und dann die Substanz. Hört die Gasentwickelung auf, so erhitzt man die g von Zucker und Natronkalk, wodurch aufs neue Gase entwickelt werden, lies Ammoniak in das Absorptionsgefäfs treiben. Man beendet die Analyse durch der vorgelegten Säure mit Normal-Alkali, unter Zusatz von Lakmustinctur. Die e fallen genau aus, wenn man die Röhre nicht zum hellen Rothglühen erhitzt, etwas Ammoniak zerlegt wird. Früher entfernte man das im Rohr verbliebene ak durch Hindurchleiten von Luft. Hierdurch verbrennt aber ein Theil des aks. Nach MAKRIS werden beide Fehler eliminirt.

eilen treten beim Glühen der Substanz mit Natronkalk so viel brenzliche Prof, dass eine Titration unter Zusatz von Lakmustinctur unmöglich ist. Man bean zum Titriren schwache Barytlösung und prüft die Reaction der Flüssigkeit mpfindliches Lakmuspapier. Oder man benutzt als Indikator Fluorescein t. *B.* 9, 1572), weil er Neutralisationsicht durch einen bergang erkannt ondern durch das inden der Fluores-Freie Säuren verdie Fluorescenz des eins, Akalien steljedoch wieder her. i dem ursprüngerfahren von WILL ARRENTRAPP wird ldete Ammoniak in ter Salzsäure auf- und durch Fällen inchlorid als Platinbestimmt. Zur Aufnahme der Salzsäure dient der Apparat Fig. 17.

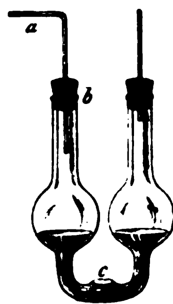


Fig. 16.

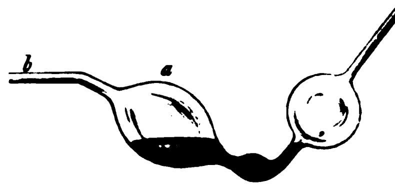


Fig. 17.

stimmung des Sauerstoffes. Der Sauerstoff wird meist aus dem Verlust bei lyse berechnet. Enthält ein Körper viele Elemente, deren Bestimmung jedesmal ehler einschliefst, so bleibt für den Sauerstoff gewöhnlich ein Procentsatz übrig, i sehr weit von der berechneten Zahl entfernt. Eine handliche Methode zur direktimmung des Sauerstoffes wäre daher sehr erwünscht. Bei natürlich vorkommenplicirt zusammengesetzten, Körpern könnte man dadurch viel rascher zur Ermitter wahren Zusammensetzung gelangen, als durch das blofse Bestimmen von Kohlen-Wasserstoff und Stickstoff. Im letzteren Falle lassen sich verschiedene Formeln en, welche den Analysen gleich gut entsprechen, da sich erhebliche Differenzen in rmeln meist nur für den Sauerstoff ergeben. Würde nun dieses Element mit st worden sein, so hätte man die Wahl zwischen einer sehr viel beschränkteren n Formeln.



Fig. 18.

Verfahren von BAUMHAUER. Es ist dies bis jetzt das einfachste Verfahren zur mung des Sauerstoffes. Man verbrennt danach die Substanz mit Kupferoxyd in Strome von Stickstoff.

i ein 70—80 cm langes, beiderseits offenes Verbrennungsrohr (Fig. 18) bringt man 0 cm lange Schicht von Kupferspänen (z). Dann folgen 20 cm lang Porzellanles (x), hierauf 25 cm lang körniges Kupferoxyd (c), 5 cm von letzterem entfernt t sich das Schiffchen e mit der Substanz und 6—7 cm entfernt von e das Schiffmit einer gewogenen Menge Silberjodat ($AgJO_3$). Das Ende g verbindet man mit sorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure, b wird mit dem Stickstoffgasoverbunden.

n leitet man trocknen und reinen Stickstoff durch das Rohr, wägt die Absorptionste, sobald sie mit Stickstoff gefüllt sind, und vollführt die Verbrennung unter fortdem Durchleiten von Stickstoff. Zum Schluss wird das Silberjodat erhitzt und h alle kohligen Antheile verbrannt, sowie das reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt. erflüssige Sauerstof wird von der glühenden Kupferschicht z absorbirt. Die Absorptionsapparate werden gewogen und dadurch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt

der Substanz ermittelt. Hierauf fügt man in z ein gewogenes Chlorcalciumrohr ein, en fernt das Feuer vom ganzen Rohre, mit Ausnahme der Kupferschicht z, und leitet Wass stoff durch das Rohr. Hierdurch wird der vom Kupfer aufgenommene Sauerstoff a Wasser in das Chlorcalciumrohr übergeführt und gewogen. Aus den erhaltenen Meng Kohlensäure und Wasser berechnet man den darin enthaltenen Sauerstoff. Andererseit kannte man die Sauerstoffmenge im angewandten Silberjodat, und aus der Differenz beid Zahlen ergiebt sich der Sauerstoffgehalt der Substanz.

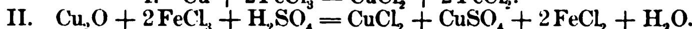
Indem BAUMHAUER die Absorptionsapparate für H_2O und CO_2 mit einem getheilt und theilweise mit Quecksilber gefüllten Rohre verband, vermochte er in einer Analy Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu bestimmen. Hierbei wurde nic während der Verbrennung Stickstoff durch den Apparat geleitet, sondern der Appa nur einmal mit Stickstoff gefüllt und dessen Volumen vor und nach der Verbrennun bestimmt.

2. Verfahren von LADENBURG. Die Substanz wird mit concentrirter Schwefelsä und einer gewogenen Menge Silberjodat im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Nach bee deter Reaction wägt man das ganze Rohr, lässt die Spitze in der Flamme sich aufblas pumpt die Röhre leer und wägt abermals. Die Differenz giebt die Menge der gebi deten Kohlensäure (A). Nun wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, Jodkaliu zugegeben und dadurch die überschüssige Jodsäure zerlegt. Es scheidet sich Jod au das man in bekannter Weise titrirt. Man erfährt dadurch, wie viel Sauerstoff (O) zur Ve brennung der Substanz (S) erforderlich war.

3. Verfahren von STROMEYER (*A.* 117, 247). Man mischt die Substanz (etwa 0,2 mit einem Gemenge von 2 Thln. Kupferoxyd (etwa 3 g) und 1 Thl. Soda (1,5 g), brin das Gemenge in ein an einem Ende zugeschmolzenes Rohr und fügt noch (3 g) gekörn Kupferoxyd hinzu. Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes mit einer fei ausgezogenen, offenen Glasröhre und erhitzt sie wie bei der gewöhnlichen Elementa analyse. Wenn die ganze Röhre glüht, schmilzt man das ausgezogene Röhrchen zu, läs erkalten und bringt den ganzen Röhreninhalt in eine saure Lösung von schwefelsaure Eisenoxyd (mit 8 % Eisenoxyd). Das gebildete Eisenoxydul wird mit Chamäleonlösun titrirt und dadurch der zur Oxydation der Substanz erforderliche Sauerstoff bestimm Es ist gleichgültig ob bei der Verbrennung das Kupferoxyd zu Kupfer oder bloß z Kupferoxydul reducirt worden ist.



$$\text{I.}\quad Cu + 2FeCl_3 = CuCl_2 + 2FeCl_2.$$



$$\text{II.}\quad Cu_2O + 2FeCl_3 + H_2SO_4 = CuCl_2 + CuSO_4 + 2FeCl_2 + H_2O.$$

Jedesmal entsprechen $2FeCl_2$ resp. $2FeO$ einem Atom Sauerstoffe.

Durch eine besondere Analyse bestimmt man die bei der Verbrennung der Substa gebildeten Mengen Wasser und Kohlensäure, addirt die darin enthaltenen Mengen Sau stoff und zieht für je 2 Atome Eisenoxydul 1 Atom Sauerstoff ab. Die Differenz ergi die in der Substanz enthaltene Menge Sauerstoff.

4. Verfahren von A. MITSCHERLICH zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohle stoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor (*Fr.* 15, 37 — Die Substanz wird mit Quecksilberoxyd verbrannt und die gebildete Kohlensäure und d Wasser wie gewöhnlich aufgefangen und gewogen. Dann wägt man das reducirte Quec silber und erfährt dadurch die zur Verbrennung der Substanz erforderliche Menge Saue stoff. Chlor, Brom, Schwefel und Phosphor bleiben in der Verbrennungsröhre, in d Form von $HgCl_2$, Sulfat, Metaphosphat etc. und werden besonders bestimmt. Der Stic stoff entweicht als solcher und in der Form von Stickoxyd. Der Stickstoff wird de Volumen nach bestimmt. Das Stickoxyd wird in einem Kaliapparate, der mit ein Lösung von CrO_3 in Schwefelsäure gefüllt ist, aufgefangen und gewogen.

CARIUS' Verfahren zur Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Schwefel un Phosphor in organischen Substanzen. Ehe wir die zur Bestimmung der Haloïde ei einzeln anwendbaren Methoden beschreiben, sei es gestattet, eine Methode von allgemei ster Anwendbarkeit voranzustellen. Dieselbe ist rasch und leicht ausführbar, erford ein Minimum an Reagenzien und giebt sehr scharfe Resultate (CARIUS, *B.* 3, 697 u *A.* 136, 129).

Das Verfahren von CARIUS beruht auf der Oxydation der organischen Substanz durch concentrirte Salpetersäure. Man wendet eine chlor- und schwefelsäurefreie Säu vom spec. Gew. = 1,5 an, wie man sie durch gelindes Erwärmen im offenen Kolben v rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erhält. Man wendet anderthalb b zweimal mehr Säure an, als zur völligen Verbrennung der Substanz nöthig ist, unter d Voraussetzung, dass jedes Molekül Salpetersäure nur 1 Atom Sauerstoff abgiebt (a 0,2—0,3 g Substanz genügen 2—4 g Säure). Die Substanz und die Säure kommen ein Rohr aus Kaliglas, das einen inneren Durchmesser von 13—14 mm und eine Wan

von 1,5—2 mm besitzt. Der Rauminhalt der Röhre beträgt 45—50 ccm. Nach dem wird die Röhre zu einer capillaren Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Bei der Fettsäurereihe genügt ein Erhitzen auf 150—200°; aromatische Verbindungen auf 250—260° und Sulfonsäuren stets auf 260—300° erhitzt werden. Die der Erhitzung beträgt $1\frac{1}{2}$ Stunden. Entwickelt sich sehr viel Kohlensäure bei der ion, so erhitze man bei niederer Temperatur und lasse, nach dem Erkalten, die der Röhre sich in der Flamme aufblasen. Sind die Gase ausgetreten, so schmilzt e Röhre zu und erhitzt nun stärker. Beim erneuten Oeffnen überzeugt man sich, ler Gase gebildet worden sind. Man kann auf diese Weise sehr leicht prüfen, ob ydation der Substanz eine vollständige ist. Nach beendetem Erhitzen wird der inhalt mit Wasser verdünnt und die gebildeten Oxydationsprodukte (H_2SO_4 etc.) nnter Weise bestimmt. Handelt es sich um die Bestimmung von Cl, Br oder J, t man in die Röhre gleich etwas mehr als die theoretische Menge festes Silber-Nach dem Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser wird das gebildete AgCl etc. rt.



estimmung des Schwefels. 1) Nach CARIUS. Die Oxyder Substanz wird in oben beschriebener Weise mit Salpetervorgenommen. Den Röhreninhalt verdunstet man, verdünnt ickstand mit Wasser und fällt mit Chlorbaryum.

Verfahren von SAUER (*Fr.* 12, 32 u. 178). Nach SAUER nt man die Substanz im Sauerstoffstrome und fängt die geschweflige Säure in bromhaltiger Salzsäure auf.

Fig. 19.

an benutzt ein 85 cm langes Verbrennungsrohr, (Fig. 19), i b bis zu 5 mm eingeengt ist. Die Substanz kommt in das anschiffchen d. Der Raum von d bis b wird mit geglühtem Asbest angefüllt (FRE-.. In die Vorlage y kommt bromhaltige Salzsäure; sie steht mit einer zweiten e in Verbindung, in welcher sich sehr verdünnte Salzsäure befindet.

an beginnt damit die Stelle b stark zu erhitzen, dann leitet man durch x langsam toff in die Röhre und durch z sehr langsam Luft und erhitzt die Substanz sehr lich. Die Röhre erhitzt man von a nach b fortschreitend und leitet zuletzt durch rstoff.

a vorderen Ende (bei c) der Röhre condensirt sich zuweilen Schwefelsäure (MUCK, , 16), und es empfiehlt sich daher, die Verbrennungsröhre mit Wasser auszuspülen s Spülwasser in die Vorlage zu giefsen.

Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Chlor, Schwefel, Phos-Arsen etc. von BRÜGELMANN (*Fr.* 15, 1; 16, 1). Nach diesem Verfahren wird bstanz ebenfalls im Luftstrome verbrannt, die schweflige Säure aber in Aetzkalk atronkalk aufgefangen.



Fig. 20.

an benutzt ein etwa 50 cm langes, 12 mm weites Verbrennungsrohr, in das man - 2 cm vom Ende entfernt — ein zusammengebogenes Platinblech einschiebt (Fig. 20). bis b folgt eine 10 cm lange Schicht gekörnten Aetzkalkes. Der übrige Theil der wird vom Kalk sorgfältig gereinigt. Auf die Kalkschicht kommt eine 5 cm lange a Glasstücke (b c), dann 15—20 cm lang Asbest (c—d) und hierauf die Substanz (e). tzten 10—15 cm der Röhre bleiben leer.

an leitet man bei f Sauerstoff (100 Ccm in der Minute) durch das Rohr, erhitzt erst lkschicht bei a zum Glühen und rückt mit dem Erhitzen von a nach c hin fort. wird die Substanz erhitzt und schliefslich das ganze Rohr von f nach e fortschrei-Entwickeln sich beim Erhitzen der Substanz leicht entzündliche oder explosive fr, so leitet man anfangs Luft durch das Rohr (*Fr.* 16, 2). — Der Röhreninhalt n Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Sind gleich-Chlor und Phosphor vorhanden, so fällt man zuerst das Chlor, dann die Schwefel-und zuletzt die Phosphorsäure.

Den zur Analyse erforderlichen reinen Aetzkalk bereitet man durch Glü Calciumnitrat (*Fr.* 15, 5 und 185).

Bei der Bestimmung von Brom und Jod benutzt man nicht Aetzkalk, Natronkalk, gebildet durch Vermischen von 1 Thl. Natron mit 4 Thln. Kalk.

Verfahren bei der Analyse flüssiger, flüchtiger Körper: *Fr.* 15, 1

Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen. Dieselbe ganz wie die Bestimmung des Schwefels. Die gebildete Phosphorsäure wird mit l solution, Uranacetat oder Molybdänlösung gefällt.

Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. 1. Nach CARIUS (s. S. 12). l flüchtigen Körpern wägt man die Substanz in dickwandigen, offenen Röhrchen nach beendeter Oxydation leicht herausgenommen werden können. Leichtflüch stanzen bringt man in durch Glasstöpsel verschliefsbare Glasröhrchen (Fig. 21). bestimmungen muss das ausgeschiedene Jodsilber wiederholt mit Wasser ausgekoch da es hartnäckig Silbernitrat zurückhält.



Fig. 21.

2. Durch Glühen mit Aetzkalk in einer an einem Ende zug zenen Röhre. Der Röhreninhalt wird in verdünnter Salpetersäure ge das Haloïd durch Silberlösung gefällt. Bei Jodbestimmungen bildet diesem Falle leicht etwas Jodsäure, und man setzt daher der Lösung e schweflige Säure hinzu und dann das Silbernitrat.

3. Nach BRÜGELMANN durch Glühen der Substanz im Sauerst und Auffangen der Haloïde im Natronkalk (S. 13). Auch hier ist nati Jodbestimmungen der Lösung des Natronkalkes erst etwas schwefli zuzusetzen.

4. Nach E. KOPP (*B.* 8, 769) und KLOBUKOWSKI (*B.* 10, 290). 60 cm lange Röhre von 5—6 cm innerem Durchmesser und 1 mm Wa die an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man die Mischung der mit geglühtem Eisenoxyd. Die Mischung wird im Porzellanmörser vorg und mit Eisenoxyd nachgespült. Die Länge der Eisenoxydschicht 20—25 cm. Dann folgen 20—25 cm Spiralen von dünnem Claviersa und endlich poröse Krusten von entwässerten Sodakrystallen.

Erst werden die Eisenspiralen zum Glühen erhitzt, dann das Gem Eisenoxyd und Substanz von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzen Die noch heifse Röhre senkt man in einen Cylinder mit Wasser, e Stunde lang im Wasserbade, filtrirt und fällt, nach dem Ansäuern, mi nitrat.

5. Durch Glühen mit einem Gemenge von 1 Thl. Soda mit 2 Th peter (VOLHARD, *A.* 190, 40). In ein 20 cm langes Rohr, das an einem En schmolzen ist, bringt man eine 3 cm lange Schicht des vollkommen wasserfreien G dann führt man die Substanz ein, spült mit Salzgemisch nach (mengt — bei fe stanz — mit dem Mischdraht) und füllt die Röhre zu $^2/_3$ mit Salpeter. Das R schräg gelegt (unter einem Winkel von 30°), erst der Salpeter erhitzt und dann d fortschreitend vom offenen zum geschlossenen Ende hin. — Schwer flüchtige erhitzt man mit dem Gemisch im Porzellantiegel.

6. Nach KEKULÉ (*A.* Spl. 1, 340). In vielen organischen Substitutionsp (namentlich substituirten Säuren) lässt sich das Haloïd sehr einfach durch anl Behandeln der Substanz mit Wasser und Natriumamalgam als Haloïdnatrium ir bringen und daher durch Silberlösung fällen.

Es versteht sich von selbst, dass man bei den Haloïdbestimmungen nicht nö das Haloïd mit Silberlösung zu fällen und den Niederschlag zu wägen. Die können auch durch Titration bestimmt werden. Das Verfahren von VOLHARD i danammonium (*A.* 190, 37) ist hierzu besonders geeignet.

Berechnung der Analysen. — Empirische Formeln. Haben s g Sub der Verbrennung k g Kohlensäure und w g Wasser geliefert, so findet man in I den Gehalt

$$\text{an Kohlenstoff} = \frac{3\,k}{11 \cdot s}$$

$$\text{an Wasserstoff} = \frac{w}{9 \cdot s}\,.$$

Beispiel. 0,300 g Essigsäure gaben 0,440 g CO_2 und 0,1809 g H_2O. Den Procenten:

C =	40,0
H =	6,7
O (Verlust) =	53,3
	100,0

ıs diesen Zahlen die empirische Formel zu berechnen, d. h. zu bestimmen, in wel- Atomverhältniss die Elemente mit einander in der Essigsäure verbunden sind, t man jeden Procentgehalt durch das Atomgewicht desselben Elementes. Im All- ıen resultiren bei diesen Divisionen Brüche, die man zu eliminiren hat, da die Ele- sich stets nach einfachen Verhältnissen verbinden. Um dieses zu erreichen, dividirt nit der kleinsten Zahl in die übrigen und erhält dadurch jedenfalls bei einem Ele- die Zahl 1. Werden nun für die übrigen Elemente wieder Brüche erhalten, so hat lie erhaltenen Zahlen mit 2, 3, 4 etc. zu multipliciren, bis nahezu ganze Zahlen resul- Für die Essigsäure, in obigem Beispiel, ergiebt sich:

$$40{,}0 : 12 = 3{,}33 \text{ für den Kohlenstoff,}$$
$$6{,}7 : 1 = 6{,}70 \text{ „ „ Wasserstoff,}$$
$$53{,}3 : 16 = 3{,}33 \text{ „ „ Sauerstoff.}$$

kleinste Zahl ist 3,33; dividirt man durch dieselbe alle anderen, so erhält man für sigsäure der Formel $C_1H_2O_1$, welche mit den Ergebnissen der Analyse genau über- mt:

		In Procenten:
C_1	= 12	40,0
H_2	= 2	6,7
O_1	= 16	53,3
	30	100,0

nalyse führt somit für die Essigsäure zur Formel CH_2O. Damit stimmt aber die nensetzung der essigsauren Salze nicht überein. Die Analyse des Silberacetats ergiebt:

					0,6
C	= 14,4	:	12	= 1,2	2
H	= 1,8	:	1	= 1,8	3
Ag	= 64,6	:	108	= 0,6	1
O	= 19,2	:	16	= 1,2	2
	100,0				

s berechnet sich die Formel $C_2H_3O_2Ag$ und also für die Essigsäure $C_2H_4O_2$ H_2O.

ie organische Analyse führt nur zur Bestimmung des relativen Verhältnisses, in m die Atome mit einander verbunden sind. Der rohen Formel CH_2O entspricht bloſs die Essigsäure, sondern auch die Milchsäure und der Traubenzucker, drei total ander verschiedene Körper. Die wahre empirische Formel, d. h. das Molekular- t der Körper ergiebt sich nur aus der Dampfdichte derselben, da nach der AVOGA- DRO'schen Hypothese die Moleküle aller unzersetzt flüchtigen Substanzen in Gas- t den gleichen Raum einnehmen. Durch Multiplication der beobachteten Dampf- mit dem constanten Factor 28,87 erhält man das Molekulargewicht der Substanz. ie Essigsäure besitzt eine Dampfdichte = 2,08; daraus folgt das Molekulargewicht × 2,08 = 60 = $2(CH_2O) = C_2H_4O_2$, ganz wie bei der Analyse des Silberacetats ge- n wurde.

st die zu untersuchende Substanz nicht unzersetzt flüchtig (z. B. Milchsäure), so man ein flüchtiges Derivat darzustellen. Für die Milchsäure kann hierbei das id oder ein Ester benutzt werden, und dann findet man für sie die Formel $C_3H_6O_3$ H_2O. Gelingt es nicht, aus dem Körper irgend ein flüchtiges Derivat darzustellen aus dem Traubenzucker), so bleibt das Molekulargewicht der Substanz unbekannt ie Formel derselben kann nur durch das Studium von Spaltungen und Umsetzun- ler Substanz wahrscheinlich gemacht werden. Dies ist der Fall bei vielen natürlich mmenden Substanzen, wie z. B. den Kohlehydraten (Zuckerarten), den Glykosiden, nnten Bitterstoffen und Alkaloïden. Der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechen eine ganze in der Natur vorkommender Stoffe: Stärke, Cellulose, Gummi etc. Höchst wahr- lich besitzen diese Körper ein verschiedenes Molekulargewicht, und wird daher ihre nensetzung durch $x(C_6H_{10}O_5)$ ausgedrückt. Jeder dieser Stoffe hat dann eine andere el und daraus erklärt sich die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften.

ei einer nur einigermaſsen erheblichen Anzahl von Atomen im Molekül einer Ver- ng gelingt es nicht einmal, aus der organischen Analyse auch nur die empirische el eines Körpers mit Sicherheit zu ermitteln.

o ergab die Analyse einer Reihe von käuflichen Paraffinsorten die mittlere Zusam- tzung:

$$C = 85{,}15$$
$$H = 14{,}85$$
$$100{,}00$$

Diesen Zahlen entsprechen gleich gut die Formel $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{\text{(}}$ $C_{26}H_{54}$; $C_{27}H_{56}$ u. a.:

	$C_{21}H_{44}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{23}H_{48}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{26}H_{54}$	C_{27}I
C	85,13	85,16	85,19	85,21	85,23	85,25	85,:
H	14,87	14,84	14,81	14,79	14,77	14,75	14,:
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,(

Selbst die äufsersten Formeln $C_{21}H_{44}$ und $C_{27}H_{56}$ weichen von den gefunden nur um 0,1 % ab, d. h. um eben so viel wie der gewöhnliche Fehler bei Eler lysen beträgt.

Bestimmung der Dampfdichte.

Die Dampfdichtebestimmung ist bei organischen Körpern eine nothwendige] der Elementaranalyse. Da es sich hierbei um die Ermittelung des Molekula handelt, also um relativ grofse Zahlen, so genügt eine a Bestimmung. Die Analyse der Essigsäure liefert das hältniss $CH_2O = 30$, und dieser Formel entspricht eir dichte = 1,04. Für $C_2H_4O_2$ ist die Dampfdichte = $C_3H_6O_3 = 3{,}12$. Wie man sieht, nimmt von einer F anderen die Dampfdichte so bedeutend zu, dass Fel bis zu 10 % für chemische Zwecke fast kaum ir kommen. Dies ist der Grund, warum das Verfa V. Meyer zur Bestimmung der Dampfdichte fast all Verfahren in den Laboratorien verdrängt hat. Die M äufserst bequem und rasch ausführbar, innerhalb weite anwendbar, erfordert sehr wenig Substanz und liefert l genaue Resultate. Die anzuwendenden Apparate sind sel

1. Verfahren von V. Meyer (*B.* 11, 1867 u. 22. diesem Verfahren wird eine gewogene Menge Substa und das Volumen Dampf durch das Luftvolumen besti ches der Dampf verdrängt.

Der Apparat (Fig. 22 a) besteht aus einem cylindris gefäfs b von 100 Ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an w Glasrohr von 600 mm Länge mit 6 mm lichter We schmolzen ist, das oben in eine Erweiterung mündet. Höhe von 500 mm ist ein enges Gasentwickelungsroh

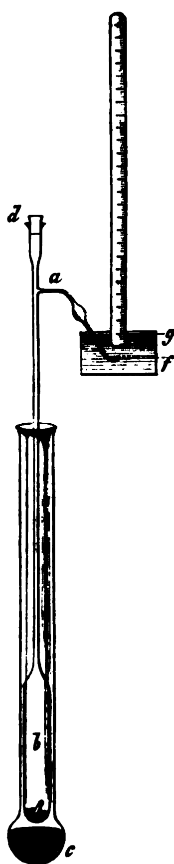


Fig. 22 a.

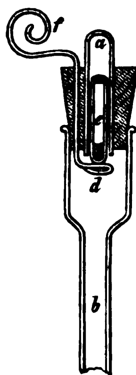


Fig. 22 b.

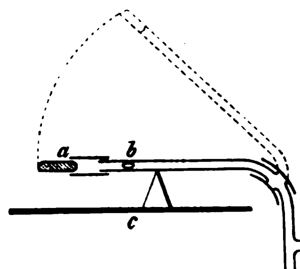


Fig. 22 c.

weit, 140 mm lang) angeschmolzen, das in seinem absteigenden Schenkel ei Erweiterung besitzt. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkte des amins (310°), so wird das Gefäfs in den Glaskolben c eingehängt, dessen K 80 Ccm fasst, und dessen Hals etwa 520 mm Länge und 40 mm Höhe hat. flüssigkeiten dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat, Diph Sobald Temperaturen über 310° angewendet werden sollen, bedient man sich ei von Blei, und bei sehr hohen Temperaturen (1500—1600°) benutzt man Gefäfse von

In den Boden des Gefäfses b bringt man etwas ausgeglühten Asbest und verstopft here Oeffnung durch einen Gummistopfen c (Fig. 22 b), in welchem eine Glasröhre a t von genau derselben Weite wie der lange Hals des Dampfdichtegefäfses. Durch den fen geht ein Eisendraht f, welcher die im Eimerchen e befindliche Substanz stützt. Draht ist nicht drehbar, aber durch einen seitlichen Druck auf f kann d zur Seite oben werden (L. MEYER, *B.* 13, 991). Man erhitzt nun das cylindrische Gefäfs b in nder Weise. Sobald die Temperatur constant geworden ist, entweichen aus a keine lasen mehr. Dann wirft man durch Drücken an f das Eimerchen e mit der Substanz s Glasgefäfs b. Eine andere Vorrichtung zur Einführung der Substanz ist in 22 c abgebildet. Man schiebt dieselbe durch den Schlauchverschluss *a* zunächst nur in eine horizontal liegende Seitenröhre ein, welche durch tück Carton *c* vor aufsteigender Wärme geschützt ist. Dann t man bis Wärme, Druck und Wasserniveau ihr vollkom- s Gleichgewicht gefunden haben; wenn nöthig, kann man Einschieben des Glasstabes *a* das Wasserniveau genau regu- Schliefslich lässt man durch Neigen der Röhre *b* die Sub- in das Erhitzungsgefäfs einfallen und erhitzt wie ange- (J. PICCARD, *B.* 13, 1079). Die alsbald austretenden Luft- n sammelt man über Wasser in einer graduirten Röhre auf stellt diese, sobald keine Luft mehr übergeht, in einen mit er gefüllten Cylinder, so dass das Niveau innerhalb und rhalb des Rohres gleich steht. Man liest das Luftvolumen nd notirt den Barometerstand und die Temperatur (t) des ers. Die Dampfdichte ist

$$D = S \cdot \frac{(1 + 0{,}003665 \cdot t) \cdot 587780}{(B - w) \cdot V}$$

= Gewicht der Substanz
= der auf 0° reducirte Barometerstand,
= Tension des Wasserdampfes bei t°,
= das gemessene Luftvolumen.

Man wendet so viel Substanz an, dass ihr Dampf weniger 0 ccm beträgt (höchstens 0,1 g). — Bei Substanzen, auf e der Sauerstoff einwirkt, füllt man das Glasgefäfs mit einem Stickstoff, welchen man vermittelst einer Glasröhre hrt, die bis auf den Boden von b reicht. (Der Stickstoff n wird durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. $K_2Cr_2O_7$, Thl. $NH_4.NO_2$, 1 Thl. käuflichem $NaNO_2$ und 3 Thl. H_2O tet. Man leitet ihn zunächst über eine Schicht glühenden fers.)

2. Verfahren von GAY-LUSSAC. Nach GAY-LUSSAC wird gewogene Menge Substanz in Dampf verwandelt und das men des Letzteren bestimmt. Durch Division des Gewichtes Substanz (und also auch des Dampfes) durch das Gewicht dem Dampfvolumen gleich grofsen Volumens Luft erhält die gesuchte Dampfdichte. Bei dem Verfahren, wie es ur- nglich GAY-LUSSAC angab, wurde die Substanz in ein mit ksilber gefülltes, graduirtes Rohr gebracht, das sich in einem is mit Quecksilber befand. Das Quecksilber wurde direkt zt, und daher konnte das Verfahren nur bei leichtflüchtigen rn benutzt werden. Erst durch die von HOFMANN (*B.* 1, 198) führten Verbesserungen ist die Methode zu einer leicht hand- n, gefahrlosen und selbst bei hochsiedenden Körpern ver- baren geworden.

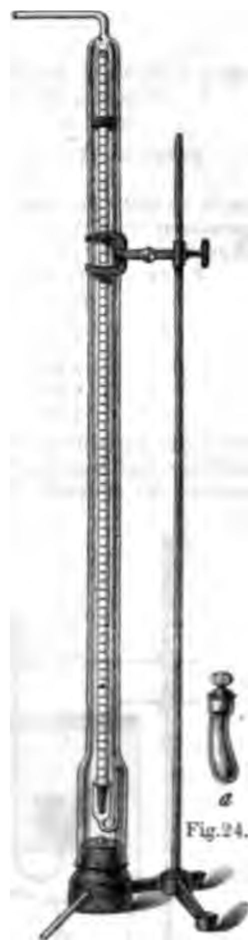


Fig. 23. Fig. 24.

Eine etwa 1 m lange und 15—20 mm weite, oben geschlossene calibrirte Glasröhre ist mit Quecksilber gefüllt und in einer ksilberwanne umgestülpt. Die getheilte Röhre steckt, durch Korke gehalten, in einer -40 mm weiten und 80—90 cm langen Glasröhre. In den unteren Kork ist ein Gas- ngsrohr eingefügt, oben ein Ableitungsrohr angeschmolzen. Durch den unteren Kork t man die Dämpfe eines siedenden Körpers ein (Wasser, Fuselöl, Anilin etc.), durch he die getheilte Röhre erhitzt werden soll.

Die Substanz wird in durch Glasstöpsel verschliefsbare Kügelchen von 0,02—01 ccm lt (Fig. 24) gebracht und muss den Raum der Kügelchen völlig ausfüllen. Man lässt Substanz in dem getheilten Rohre aufsteigen und leitet nun die Dämpfe des sieden-

den Körpers in den Raum zwischen beiden Röhren. Dadurch, dass man das Umhü rohr höher oder niedriger stellt, bewirkt man, dass nur die Substanz und eine Schicht des Quecksilbers in der graduirten Röhre erhitzt wird. Hat sich ein con Niveau eingestellt, so liest man das Dampfvolumen ab und misst die Quecksilb über der Wanne mit einem Pendelkathetometer. Trägt die graduirte Röhre aucl eine Millimetertheilung, so ist diese Ablesung leicht auszuführen. Man notirt zugle Höhe des Quecksilbers **unter** dem Korke der Umhüllungsröhre und bestimmt di lere Temperatur der Quecksilbersäule, indem man an die Mitte der aus der Wanne ragenden Quecksilbersäule (vom Niveau des Quecksilbers in der Wanne an bis **unteren** Oberfläche des Korkes gemessen) ein Thermometer anlegt. Aufserder man das Barometer ab. Die Dampfdichte D ist dann

$$D = \frac{p \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t_1)}{0,00129 \cdot v \cdot H},$$

wo p = Gewicht der Substanz,
v = Volumen des Dampfes bei $t_1°$ und h mm Barometerstand (von der Zimmer ratur t).

$$\text{Dabei ist } H = \frac{h}{1 + 0,00018 \cdot t} - \left(\frac{h_1}{1 + 0,00018 \cdot t_{11}} + \frac{h_{11}}{1 + 0,00018 \cdot t_1} + s\right) \cdot \text{ I}$$

ist h_1 = Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Wanne bis zu der unteren Kork gemessen bei $t_{11}°$, h = Höhe der Quecksilbersäule im Innern des Rohres bis zur u Korkfläche bei $t_1°$, s = Spannkraft des Quecksilberdampfes.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimetern (nach REGNAULT

Temp.	s	Temp.	s	Temp.	s
80°	0,35	180°	11,00	280°	155,17
100°	0,75	200°	19,90	300°	242,15
120°	1,53	220°	34,70	320°	368,73
140°	3,06	240°	58,82	340°	548,35
160°	5,90	260°	96,73		

In dieser Berechnung wird vorausgesetzt, dass die frei herausragende Quecksilbersäı mittlere Temperatur $t_{11}°$ habe, und dass die erhitzte Quecksilbersäule h_{11} überall di peratur der siedenden Flüssigkeit $t_1°$ besitze. Dies ist nur annähernd richtig, imı aber genau genug für die Zwecke der Mol bestimmung. Will man die Drucksäule be einheitlichen Temperatur bestimmen, so b man die einfache von HOFMANN (*B.* 9, 1304 gebene Vorrichtung.



Fig. 25.

Apparat zur Erzeugung des die Baro leere umspülenden Dampfstromes: HOF *B.* 9, 1306.

Da getheilte Röhren beim Erhitzen springen, so räth HOFMANN, eine cylin nicht getheilte Röhre anzuwenden, den Sta Dampfvolumens durch einen aufgeklebten I streif zu markiren und nachher das Vo auszumessen. Die Höhe der Quecksilber werden mit dem Kathetometer gemessen.

Die Vorzüge des GAY-LUSSAC-HOFM schen Verfahrens bestehen darin, dass nu wenig Substanz erforderlich ist, und die B mungen unter erheblich vermindertem vorgenommen werden. Letzterer Umstand e es in der Mehrzahl der Fälle die Dampf bei Temperaturen zu bestimmen, die sogar dem Siedepunkte der Substanz liegen. So I HOFMANN die Dichte von bei 150° sied Körpern im Wasserdampf bestimmen. Anwendung eines $1^1/_2$ m langen Versuchs gelang es BRÜHL (*B.* 9, 1369), sogar die D dichte eines bei 250° siedenden Körpers bei 100° zu bestimmen.

Modifikation von HOFMANN. Statt das Volumen des gebildeten Dampfes zu beobachten, kann man die Substanz in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäfs gasen und aus dem Volumen des verdrängten Quecksilbers das Volumen des Da

n (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 10). Einen hierzu geeigneten Apparat hat WATTS ', 481) beschrieben. Einfacher sind die von V. MEYER (*B.* 9, 1216 und 10, 2068), besonders von GOLDSCHMIEDT und CIAMICIAN (*B.* 10, 641, Fig. 25 und 26) an- en Apparate. (Vgl. auch HOFMANN, *B.* 11, 1684; FRERICHS, *A.* 185, 199). Be- g der Resultate: *B.* 10, 643 und 2071. Bei hoch siedenden Körpern benutzt Sperrflüssigkeit WOOD'sches leichtflüssiges Metall.

Verfahren von DUMAS. Dem Verfahren von DUMAS liegt das entgegengesetzte zu Grunde wie jenem von GAY-LUSSAC. Nach DUMAS wird ein Gefäfs von be- n Rauminhalt mit dem Dampf der Substanz angefüllt und dann dieser Dampf ge- DUMAS' Verfahren verlangt viel mehr Substanz als jenes von GAY-LUSSAC und wird ur noch selten in der organischen Chemie angewandt. Ein Glasballon mit ausgezo- Halse wird sorgfältig gereinigt, getrocknet und dann wie in Fig. 27 ausgezogen. Man n Ballon und bestimmt dabei die Temperatur t der Wage und den Barometerstand h. ringt man die Substanz dadurch in den Ballon, dass man denselben erhitzt und pitze in die flüssige oder geschmolzene Substanz eintaucht. Beim Erkalten steigt stanz (5—7 g) in den Ballon. Hierauf bringt man den Ballon in ein Oel- oder bad und lässt nur die äufserste Spitze des Ballons aus dem Bade herausragen 8). Nun wird der Ballon erhitzt (30—40° über den Siedepunkt der Substanz) h die Substanz ins Kochen kommt und die Luft aus dem Ballon austreibt. Strömt mpf mehr aus der Spitze aus, so wird die Spitze zugeschmolzen und der Ballon . Beim Zuschmelzen des Ballons beobachtet man die Temperatur t_1° des Bades

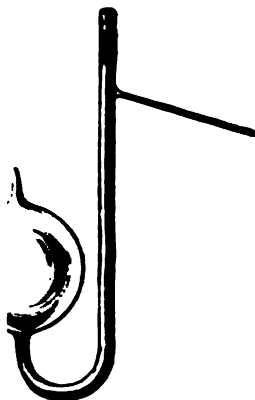


Fig. 26.

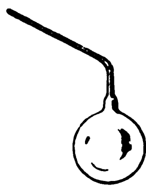


Fig. 27.

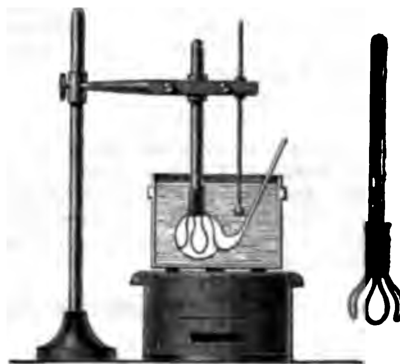


Fig. 28.

en Barometerstand h_1. Den zugeschmolzenen Ballon öffnet man unter Quecksilber. Quecksilber füllt den Ballon an, und giefst man es nachher in einen getheilten Cy- , so erfährt man den Rauminhalt v des Ballons. Die gefundene Dampfdichte D ist

$$D = \frac{(B_1 - B + p) \cdot (1 + 0{,}00366 \cdot t_1) \cdot 760}{v \cdot 0{,}001293 \cdot h_1},$$

wo B = Gewicht des Ballons bei t° und h mm,
B_1 = Gewicht des Ballons mit Dampf (nach dem Zuschmelzen),
v = Rauminhalt des Ballons,
0,001293 = Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm,
p = Gewicht der Luft im Ballon bei t° und h mm,

$$= \frac{v \cdot 0{,}001293}{1 + 0{,}00366 \cdot t} \cdot \frac{h}{760}$$

n der obigen Berechnung ist die Ausdehnung des Glasballons nicht in Rechnung cht. Der Rauminhalt des Ballons wird nämlich bei gewöhnlicher Temperatur (t°) mt, während der Dampf bei der höheren Temperatur t_1 den Ballon erfüllt. Der r, welchen man hierbei begeht, ist ein sehr unbedeutender.

ur Erleichterung der Berechnung hat BROWN (*Journ. chem. soc.* [2] 4, 72 und 8, 323) n geliefert, in welchen der Werth von $\frac{0{,}001293}{(1 + 0{,}00366 \cdot t) \cdot 760}$ von Grad zu Grad

berechnet ist. Sollte beim Vergasen der Substanz nicht alle Luft aus dem Ball trieben worden sein, so wird beim nachherigen Oeffnen des Ballons das Quecksil Ballon nicht völlig ausfüllen. Es bleibt eine Luftblase zurück, deren Volumen ma Nachgiefsen von Quecksilber aus einer Burette oder durch Auswägen mit Que ermitteln kann. Die Dampfdichtebestimmung ist darum nicht verloren. Ist näml Volumen der Luftblase = c bei t_{11}^{0}, so ist die Dampfdichte

$$= \frac{B_1 - B + v \cdot nt - c \cdot nt_{11}}{v - v_1 \cdot n \cdot t_1},$$

wo v = das Volumen der Luftblase im Momente des Zuschmelzens des Kolb und also

$$v = \frac{c \cdot (1 + 0{,}00366 \cdot t_1) \cdot h_{11}}{(1 + 0{,}00366 \cdot t_{11}) \cdot h_1},$$

$$nt = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00366 \cdot t}.$$

Um das DUMAS'sche Verfahren auch bei wenig Substanz (1 g) benutzen zu (die hierbei zum Theil wieder gewonnen wird), und um den Dampf nicht unnütz h hitzen zu müssen, verbindet HABERMANN (*A.* 187, 341) den Ballon, durch ein Ku mit einer Wasserstrahlpumpe. Die beim Erhitzen überdestillirende Substanz s sich im Kugelrohr. Beim Zuschmelzen des Ballons notirt man den Stand des meters an der Pumpe.

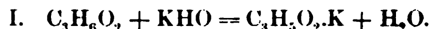
Bei allen Dampfdichtebestimmungen hat man sorgfältig darauf zu achten, Substanz unzersetzt verdampft. Operirt man unter gewöhnlichem Druck, so m Dampf weit über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden, sonst fällt die Dam viel zu hoch aus. Bei niederen Temperaturen verhalten sich die Dämpfe nicht w und weichen vom MARIOTTE'schen Gesetz ab. So fand CAHOURS (*A.* 56, 176) die dichte der Essigsäure

bei	130°	150°	170°	190°	220°	240°	270°
=	3,105	2,727	2,480	2,378	2,132	2,090	2,088.

Also erst 100° über dem Siedepunkte der Essigsäure blieb die Dampfdichte c d. h. bei weiterem Erhitzen dehnte sich der Essigsäuredampf um eben so viel die Luft, und das Verhältniss ihrer Gewichte blieb unverändert. Weit rascher sich die Dämpfe den Gasen, wenn man den Druck vermindert, daher kann ma dem HOFMANN'schen Verfahren, die Dampfdichte sogar unterhalb des Siedepunk Substanz bestimmen.

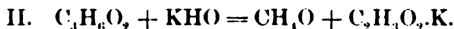
Rationelle Formeln. — Isomerie.

Aus der Elementaranalyse ergiebt sich, selbst nach der Controle durch die dichtebestimmung, nur die empirische Formel der untersuchten Kohlenstoffverl Um einen Einblick in die Natur derselben zu erhalten, d. h. ihre Bildungsweis Spaltungen zu erklären, ist es durchaus erforderlich, die empirische Formel in eine nelle aufzulösen. Betrachten wir z. B. die 3 organischen Verbindungen, denen und Dampfdichtebestimmung gemeinsam die Formel $C_3H_6O_2$ zuweisen. Alle 3 sinc und besitzen die gleiche Zusammensetzung, aber schon ihr Geruch ist verschied so ihre Löslichkeit in Wasser, und gegen Reagenzien zeigen sie vollends ein to schiedenes Verhalten. Der erste dieser 3 Körper reagirt sauer. Uebergiefst man concentrirter Kalilauge, so erstarrt er zu einem Brei von Kaliumpropionat:



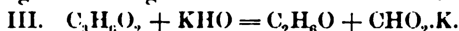
$$\text{I.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = C_3H_5O_2.K + H_2O.$$

Der zweite Körper reagirt neutral, riecht aromatisch und nicht essigsäurea der erste. Erwärmt man ihn in einer Retorte mit derselben Kalilauge, so entwe flüchtiger Körper — Holzgeist — und der Retortenrückstand erweist sich als K acetat.



$$\text{II.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = CH_4O + C_2H_3O_2.K.$$

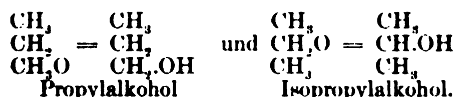
Der dritte Körper endlich riecht aromatisch wie der zweite, zerfällt aber Behandlung mit Kalilauge in Weingeist und Kaliumformiat.



$$\text{III.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = C_2H_6O + CHO_2.K.$$

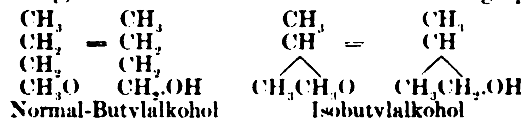
Man ersieht aus diesem Beispiele, welches sich unausgesetzt in der organischen wiederholt, dass empirische Formeln bei Kohlenstoffverbindungen von geringem Bela Viel einfacher liegen die Verhältnisse in der unorganischen Chemie. Die Zahl der dungen, welche ein Element zu bilden vermag, ist dort eine sehr beschränkte. Die HNO_3 deutet nur einen Körper an. Auch wenn wir diese Formel nicht in die r

NO_2.OH auflösen, wissen wir, dass dieselbe einer flüchtigen Flüssigkeit zu- . die leicht einen Theil ihres Sauerstoffes an andere Körper abgiebt u. s. w. Die | $BaSO_4$ erinnert an einen festen, unlöslichen Körper, der aus Schwefelsäure und leicht zusammengesetzt werden kann. Nur selten bleiben wir beim Anblicke einer nischen Formel im Zweifel. Das Zeichen P bedeutet Phosphor, sagt aber nicht man es mit gewöhnlichem weifsen oder mit rothem Phosphor zu thun hat. e Formel Cr_2O_3 deutet Chromoxyd an, kann aber eben so gut das in Säuren leicht r, wie das in Säuren unlösliche Chromoxyd bezeichnen. Diese Erscheinung — hiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und em Molekulargewicht — bezeichnet man als Isomerie. Dieselbe kommt in neralchemie vereinzelt vor, ist aber in der organischen Chemie ganz gewöhnlich. klärt sich durch eine verschiedene Bindung der Elemente im Molekül der Verg unter einander. CLAUS (*Grundzüge der modernen Theorie*, Freiburg 1871, hat vorgeschlagen, nur diejenigen Verbindungen isomer zu nennen, in welchen hlenstoffatome gleichartig gebunden, die heterogenen Elemente aber verschieden rt sind:



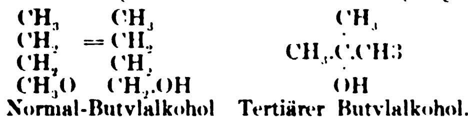
i diesem Beispiele sind die Kohlenstoffatome unter einander gleichartig verbunden, o die Wasserstoffatome, nur das Sauerstoffatom ist bald an ein äufseres, bald an eres Kohlenstoffatom gelagert.

ls metamer sind dann solche Verbindungen zu bezeichnen, in denen die hetero- Elemente gleichartig, die Kohlenstoffatome aber verschieden gruppirt sind:

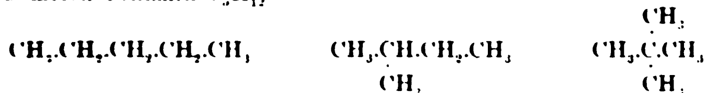


i diesen beiden Körpern ist der Sauerstoff jedesmal in der Form von CH_3O vor- . Während aber im Normal-Butylalkohol ein mittleres Kohlenstoffatom mit höch- zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, sehen wir im Isobutylalkohol ein nstoffatom mit allen drei anderen vereinigt.

ls isometamer könnten diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, in denen | Kohlenstoffatome wie heterogene Elemente verschieden gelagert sind.

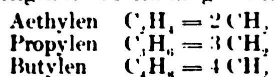


ach dieser Bezeichnungsweise können Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammen- g nicht als isomere, sondern als metamere Verbindungen bezeichnet werden. i 3 isomeren Pentanen C_5H_{12}



n der That die Kohlenstoffatome jedesmal verschieden gebunden. Im Sprach- rbr überwiegt jedoch das Wort isomer zur Bezeichnung gleich zusammengesetzter r.

on der Isomerie verschieden ist die Polymerie, worunter man Gleichheit der mmensetzung bei verschiedenem Molekulargewicht versteht. So sind ون $C_2H_4O_2$ und Milchsäure $C_3H_6O_3$ polymer. Die sehr zahlreiche Reihe der nwasserstoffe C_nH_{2n} zeigt vom ersten bis zum letzten Gliede dieselbe Zusammen- g aber ein fortwährend steigendes Molekulargewicht:



. . . .

ie in der Mineralchemie bekannten Fälle von Allotropie der Elemente oder Iso- e der Verbindungen dürften wohl sämmtlich auf Polymerie zurückzuführen sein.

Aufser den aufgeführten Fällen sind in der organischen Chemie noch einige Isomer fälle bekannt, die sich nicht durch eine verschiedene Lagerung der Elemente erklär lassen. Hierher gehören die isomeren Formen der Milchsäure $C_3H_6O_3$, der Weinsä und Traubensäure $C_4H_6O_6$, der Zuckerarten $C_6H_{14}O_6$, $C_6H_{12}O_6$ u. s. w. Nach unser heutigen theoretischen Anschauungen kann es für eine zweibasisch-vieratomige Säu $C_4H_6O_6$ nur zwei rationelle Formel geben:

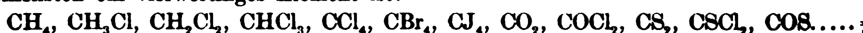


$$\begin{matrix} OH.CH.CO_2H \\ OH.CH.CO_2H. \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} OH.C(CO_2H)_2 \\ OH.CH_2 \end{matrix}$$

Nun kennen wir aber eine rechts- und eine linksdrehende Weinsäure, eine optisc inaktive (in rechts- und linksdrehende Weinsäure) spaltbare Traubensäure, eine inakti nicht spaltbare Traubensäure und endlich noch eine amorphe, zerfliefsliche Metaweinsäu Wenngleich das allgemeine Verhalten dieser isomeren Säuren ein ziemlich analoges i dieselben auch vielfach in einander übergeführt werden können, so zeigen sie doch au wieder in rein chemischer Hinsicht manche auffallende Unterschiede. Die verschieden „Weinsäuren" krystallisiren ohne Wasser, die beiden „Traubensäuren" halten Krystal wasser; der traubensaure Kalk ist in Wasser schwerer löslich als der weinsaure Ka u. s. w. CARIUS (*A.* 126, 216; 130, 237) hat diese Isomeriefälle als physikalisch Isomerie bezeichnet; LAUBENHEIMER (*B.* 9, 766), ZINCKE (*A.* 198, 191). — VAN'T Ho (*Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig 1877) erklärt die physikalische Is merie durch eine verschiedene räumliche Stellung der Atome im gleichartigen Molekü Er nimmt in den betreffenden Körpern die Gegenwart von asymmetrischen Kohle stoffatomen an, d. h. solchen, die mit 4 verschiedenen Atomen oder Gruppen verbu den sind.

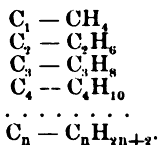
Struktur der Kohlenstoffverbindungen.

Gesättigte Verbindungen. Gesetz der paaren Atomzahl (KEKULÉ, *A.* 10 129). Untersucht man, wie viel Atome irgend eines Elementes sich mit einem Kohle stoffatome höchstens verbinden können, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass d Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist:



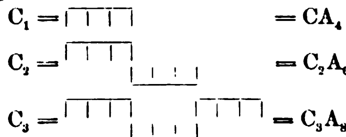
CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CBr_4, CJ_4, CO_2, $COCl_2$, CS_2, $CSCl_2$, COS.....

Das Sumpfgas CH_4 ist der wasserstoffreichste Kohlenwasserstoff; Kohlensäure-An drid CO_2 ist das Produkt der totalen Verbrennung von Kohlenstoff u. s. f. Daraus f aber noch nicht, dass 2 Kohlenstoffatome achtwerthig, 3 Kohlenstoffatome zwöl werthig sind u. s. w. Bis jetzt ist es nicht gelungen, mit 2 Kohlenstoffatomen (C_2) me als sechs Atome Wasserstoff, Chlor u. s. w. zu verbinden, mit C_3 mehr als acht Atom mit C_4 — zehn Atome. Oder allgemein, die wasserstoffreichsten Kohlenwasserst sind bei



$$\begin{matrix} C_1 - CH_4 \\ C_2 - C_2H_6 \\ C_3 - C_3H_8 \\ C_4 - C_4H_{10} \\ \cdots\cdots \\ C_n - C_nH_{2n+2}. \end{matrix}$$

Man bezeichnet die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} als Grenzkohlenwasserstoffe o gesättigte Kohlenwasserstoffe. Derselbe Ausdruck („gesättigte") wird für a anderen wasserstoffreichsten, organischen Verbindungen (Alkohole, Säuren u. s. w.) g braucht. Die Grenze der Kohlenstoffverbindungen folgt daraus, dass beim Aneinand lagern von Kohlenstoffatomen jedes Atom je eine Affinität einbüfst. Dadurch entst die „Kohlenstoffkette" oder das „Kohlenstoffskelett" einer organischen Verbindung. A anschaulichsten ergiebt sich das Gesagte aus der graphischen Darstellung. Bezeich man die Verwandtschaftseinheiten (Affinitäten) eines Kohlenstoffatomes durch Striche, bleiben beim Aneinanderfügen zweier Kohlenstoffatome nur 6 Affinitäten übrig u. s. w.



Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom steigt die Summe der Affinitäten um 2 Einheiten.

Die freien Affinitäten im Kohlenstoffskelett können durch Wasserstoff, Chlor, Br

Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Metalle u. s. w. vertreten werden. In dieser Weise t man die Formeln aller denkbaren, gesättigten Kohlenstoffverbindungen.

Weil ein Atom von ungerader Werthigkeit nur eine ungerade Anzahl von Affinitäten n kann oder — wenn von Kohlenwasserstoffen ausgegangen wird — weil ein ungeradiges Element stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen ersetzt, so muss wendig in jeder organischen Verbindung die Summe der Wasserstoffne und der sie ersetzenden ungeradatomigen Elemente stets eine gerade (Gesetz der paaren Atomzahl). Dass in jedem gesättigten Kohlenwasserstoff Summe der Wasserstoffatome stets eine gerade ist, folgt schon aus der allgemeinen el C_nH_{2n+2} für diese Kohlenwasserstoffe.

$CHCl_3$ Chloroform,
$C_2Cl_3O_2.NH_4$ Trichloressigsaures Ammoniak,
CH_5N Methylamin,
CHN Blausäure,
$C_6H_{15}P$ Triaethylphosphin.
$C_2H_4Cl_3NO$ Chloralammoniak u. s. w.

In den aufgeführten Beispielen ist die Summe der Wasserstoff- und Chloratome, der erstoff-, Chlor- und Stickstoffatome u. s. w. stets eine gerade.

Das Gesetz der paaren Atomzahl erlaubt zuweilen das Ergebniss der Elementarlyse zu controliren, resp. zu ergänzen. Die Analyse der Weinsäure z. B. ergiebt das chste Atomverhältniss $C_2H_3O_3$, eine Formel, die wegen der ungeraden Wasserstoffe unmöglich ist. Die Formel muss daher mindestens verdoppelt werden. In jenen n. wo es bis jetzt nicht möglich war, das Molekulargewicht einer organischen Sub- t durch eine Dampfdichtebestimmung festzustellen (bei Alkaloïden, Albuminaten, oiden u. s. w.), bietet das Gesetz der paaren Atomzahl ein wichtiges Hilfsmittel, das Ergebniss der Elementaranalyse zu controliren.

Ungesättigte Verbindungen. Außer den gesättigten Kohlenstoffverbindungen it noch die weit zahlreichere Klasse der ungesättigten Verbindungen d. h. solcher, e weniger Wasserstoff enthalten als der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} entspricht.

Bleiben wir zunächst bei den Kohlenwasserstoffen, als den Stammsubstanzen aller en Kohlenstoffverbindungen, stehen, so zeigt die Erfahrung, dass alle bisher bekannten enwasserstoffe sich in Reihen mit abnehmendem Wasserstoffgehalt ordnen lassen, der Formel

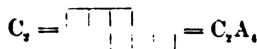
$$C_nH_{2m}\text{, wo } m < n \text{ ist.}$$

Für C_6 haben wir z. B.

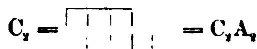


$$C_6H_{14},\ C_6H_{12},\ C_6H_{10},\ C_6H_8,\ C_6H_6.$$

Auch hier gilt ausnahmslos das Gesetz der paaren Atomzahl: es giebt nur Kohlenstoffe mit gerader Anzahl von Wasserstoffatomen, und in ihren Derivaten ist immer Summe der Wasserstoffatome und der den Wasserstoff ersetzenden ungeradatomigen ente eine gerade. Wir erklären die Bildung der ungesättigten Verbindungen aus dichteren Bindung der Kohlenstoffatome. Während bei den gesättigten Verbinen die Kohlenstoffatome durch je eine Affinität an einander gebunden sind, werden n ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je zwei oder drei Affinien einander gehalten. Am augenscheinlichsten lässt sich dies durch graphische tellung demonstriren:



$$C_2 = \ldots = C_2A_4$$



$$C_2 = \ldots = C_2A_2$$

Bünst jedes Kohlenstoffatom bei seiner Bindung 2 oder 3 Affinitäten ein, so bleibt wendig eine gerade Zahl von Affinitäten übrig.

Je mehr Kohlenstoffatome sich an einander lagern, um so mehr wächst natürlich Zahl der wasserstoffärmeren Verbindungen. Bei den Verbindungen mit 2 oder 3 Atoen Kohlenstoff giebt es nur je 3 Kohlenwasserstoffe:



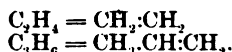
$$C_2H_6 \quad C_2H_4 \quad C_2H_2$$
$$C_3H_8 \quad C_3H_6 \quad C_3H_4.$$

Bei C_6 sind jedoch schon 5 Kohlenwasserstoffe bekannt:



$$C_6H_{14} \quad C_6H_{12} \quad C_6H_{10} \quad C_6H_8 \quad C_6H_6.$$

es wächst nicht nur die Zahl der wasserstoffärmeren Körper überhaupt, sondern in jeder Körperklasse steigt die Zahl der Isomeriefälle. Die Kohlenwasserstoffe und C_3H_8 existiren nur in einer Form:



$$C_2H_4 = CH_2{:}CH_2$$
$$C_3H_6 = CH_3.CH{:}CH_2.$$

Auch für den Kohlenwasserstoff C_2H_2 ist nur eine Form möglich $CH \vdots CH$.

Die Struktur eines Kohlenwasserstoffes C_3H_4 kann aber in zweifacher Weise gedeut werden:

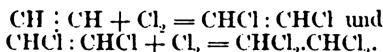
$C_3H_4 = CH_2 : C : CH_2 =$ 

$C_3H_4 = CH_3 . C \vdots CH =$ 

Im ersten Falle ist das mittlere Kohlenstoffatom zweimal mit 2 Kohlenstoffatome durch je 2 Affinitäten gebunden; im anderen Falle ist dasselbe Kohlenstoffatom einm durch einfache und dann durch dreifache Bindung mit den anderen Kohlenstoffatome verknüpft. Die Erfahrung bestätigt durchaus diesen theoretischen Schluss. Es giebt i der That zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4, welche sich sehr auffallend in ihrem Verhalte unterscheiden.

Eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen ist ihre Fähigkeit, i gesättigte Verbindungen überzugehen. Am bequemsten lässt sich dies durch Brom nac weisen. Fast alle ungesättigten Verbindungen, von der im Bisherigen erläuterten Co stitution, verbinden sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druc leicht mit Brom. Es genügt, einen solchen Körper mit Brom zusammen zu bringen, u sofort die Farbe des Letzteren verschwinden zu sehen. Natürlich gehen die ungesättigte Verbindungen auch vollkommen analoge Verbindungen mit dem Chlor ein. Aber ei mal ist die Handhabung dieses gasförmigen Elementes eine minder bequeme, und zweite wirkt das Chlor oft zu heftig ein und bewirkt eine Zerstörung der Substanz. Das Jo endlich ist viel zu schwach in seinen Affinitäten: es verbindet sich nur träge mit d ungesättigten Verbindungen, und die gebildeten Additionsprodukte sind von geringer B ständigkeit. Die ungesättigten Verbindungen nehmen auch direkt, aber nicht imm leicht, Wasserstoff auf. Auch Haloïdsäuren (HCl, HBr, HJ), unterchlorige Säu HClO u. a. Körper können an ungesättigte Verbindungen angelagert werden.

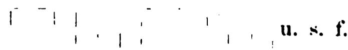
In allen diesen Fällen geht die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome in ei einfache über:



$$CH \vdots CH + Cl_2 = CHCl : CHCl \text{ und}$$
$$CHCl : CHCl + Cl_2 = CHCl_2.CHCl_2.$$

Je inniger die Bindung der Kohlenstoffatome ist, d. h. mit je mehr Affinitäten d Kohlenstoffatome an einander hängen, um so leichter lässt sich diese Bindung lösen, u so leichter erfolgt eine direkte Addition von Haloïden, Wasserstoff u. s. w. Währe z. B. das Aethan $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$ von Chlor nur schwer angegriffen wird, verbind sich das Aethylen $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$ lebhaft und unter Wärmeentwickelung mit Chl Das Acetylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$ endlich nimmt so begierig Chlor auf, dass beim Z sammentreffen beider Körper, selbst bei Lichtabschluss, Verpuffung eintritt.

In den bisher aufgeführten Beispielen der Kohlenstoffbindung haben wir es nur m Formeln zu thun gehabt, welche eine offene Kette bilden, d. h. solchen, bei den jedesmal ein neues Kohlenstoffatom mit den schon vorhandenen Kohlenstoffatomen Verbindung tritt, ohne dass angegeben wäre, wann die Möglichkeit einer weiteren Anlag rung erlischt. Bei der geradlinigen Anlagerung, wo 1 Kohlenstoffatom mit höchste 2 anderen in Verbindung tritt (secundäre Bindung):

 u. s. f.

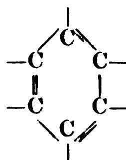
kann die Kette beliebige Länge annehmen. Ein Kohlenstoffatom vermag sich aber au mit drei (tertiäre Bindung) und selbst mit vier (quaternäre Bindung) ande Kohlenstoffatomen zu verbinden:



$$\begin{array}{c} CH_3.CH.CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.C.CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

Auch in diesen Fällen ist nicht abzusehen, warum sich nicht beliebig viel Kohle stoffatome mit den schon vorhandenen vereinigen sollten. Anders verhält es sich bei d Verbindungen mit geschlossener Kette, d. h. solchen, bei denen das letzte Kohlenstof atom wieder mit dem ersten Atom in Verbindung tritt, und wo also die Atome rin förmig zusammenhängen. In den sogenannten aromatischen Verbindungen wi eine solche Lagerung angenommen. Die zahllosen Körper dieser Klasse enthalten 6 unt

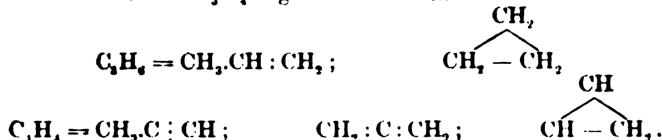
durch abwechselnde einfache und zweifache Bindung zusammenhängende Kohlenstoff-
e, den **Kern**, in und um den sich die anderen Elemente und Gruppen von Ele-
en lagern.



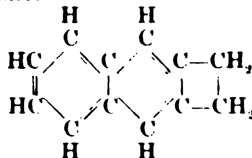
Jedes der 6 Kohlenstoffatome hat noch eine Affinität übrig, welche durch Wasser-
u. s. w. gesättigt oder zur Bindung von einem Kohlenstoffatom benutzt werden
Der **Kern** selbst (die sechs Kohlenstoffatome), zeigt eine bemerkenswerthe Be-
igkeit: er kann nur unter Anwendung starker Kräfte gesprengt werden. Ein Ein-
n von Kohlenstoffatomen in denselben gelingt nicht. Nur durch Anlagern von
nstoffatomen („Bildung von Seitenketten") geschieht hier die Bildung von kohlenstoff-
ren Derivaten. (Das Weitere über die Verbindungen mit geschlossener Kette siehe
n aromatischen Verbindungen).

is jetzt liegt keine Thatsache vor, welche nöthigte, die Existenz einer ringförmigen
mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen anzunehmen. Untersuchen wir die
chkeit einer Kette mit einer geringeren Atomzahl.

Eine **ringförmige Bindung von drei Atomen Kohlenstoff** scheint nicht
ich zu sein (V. MEYER, *A.* 180, 192). Aus der Annahme einer solchen würden
ahlreiche Isomeriefälle ableiten, welche einstweilen durch keine Thatsache gestützt
n. Ein Kohlenwasserstoff C_3H_6 (Propylen) müsste danach in 2 isomeren Formen
en, ein Kohlenwasserstoff C_3H_4 sogar in 3 Formen.



Nun giebt es aber nur **einen** Kohlenwasserstoff C_3H_6 und nur **zwei** Kohlenwasser-
C_3H_4, für welche sich die rationellen Formeln ($CH_3.C : CH$ und $CH_2 : C : CH_2$)
erschiedene Weise ableiten lassen. Dagegen scheint es möglich, dass **vier Kohlen-
atome ringförmig zusammentreten**. Das **Acenaphten** $C_{12}H_{10}$ z. B. ist offen-
in folgender Weise constituirt:



Eine ringförmige Bindung von **fünf** Atomen Kohlenstoff spricht bis jetzt keine
sache.

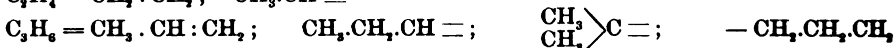
Lückenhafte Verbindungen. Die Existenz wasserstoffärmerer Verbindungen als
sättigten liefse sich auch durch die Annahme freier, ungebundener Affinitäten er-
n. In der Mineralchemie sind dergleichen Körper bekannt (NO, NO_2 u. a.) und
en Kohlenstoffverbindungen ist das **Kohlenoxyd** CO das unzweifelhafte Beispiel
mit freien Affinitäten begabten Körpers. Dies ergiebt sich aus dem Umstande,
das Kohlenoxyd leicht direkte Verbindungen eingeht (mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor,
m.). Dieser Körper ist aber auch die einzige Kohlenstoffverbindung, an der sich
Affinitäten sicher nachweisen lassen. Ob es sonst noch solche Körper giebt, ist zum
sten zweifelhaft. Die Isomerie einiger ungesättigter Säuren (z. B. der Säuren
$_{4}O_{4}$) hat FITTIG durch die Annahme freier Affinitäten (Lücken) in denselben zu
en versucht. Eine überwältigende Mehrheit von Thatsachen spricht gegen die
nz freier Affinitäten. Ist uns auch ein Körper CO bekannt, so giebt es doch weder
Körper CH_2 noch CCl_2. Namentlich nach dem **Methylen** CH_2 ist eifrig gesucht
n; stets erhielt man aber statt seiner polymere Modifikationen desselben, z. B. bei
limination des Jodes aus **Methylenjodid** CH_2J_2.

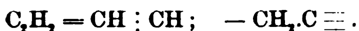


$$2\,CH_2J_2 + 4\,Cu = C_2H_4 + 2\,Cu_2J_2.$$

Nicht einmal die Körper CH_2O und CH_2S sind im freien Zustande bekannt. Unter Zuhülfenahme freier Affinitäten lässt sich die Möglichkeit zweier isomerer Kohlenwasserstoffe C_2H_4, von vier Kohlenwasserstoffen C_3H_6, zweier Kohlenwasserstoffe C_2 u. s. w. ableiten.





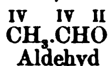


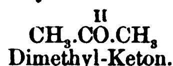
Wir kennen aber nur je einen Kohlenwasserstoff C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2.

Giebt man die Möglichkeit von freien Affinitäten im Allgemeinen auf, so vermindert man dadurch in ganz außerordentlicher Weise die Zahl der existenzfähigen Kohlenstoffverbindungen. Eine solche Erkenntniss ist zu werthvoll, um sie leichten Kaufes zu verlassen.

Kohlenstoff und mehrwerthige Elemente. In den bisherigen Auseinandersetzungen ist zunächst wesentlich nur die Bindung der Kohlenstoffatome unter einander besprochen worden. Die freien Affinitäten dachten wir uns durch Wasserstoff gebunden oder durch gleichwerthige (äquivalente) Vertretung von Wasserstoff durch andere Elemente. Treten einwerthige Elemente, wie Chlor, Brom u. s. w. an die Stelle von Wasserstoff, so bietet die Construction und das Verständniss der rationellen Formeln keine Schwierigkeit dar. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man es mit mehrwerthigen Elementen zu thun hat. Als Regel hat man sich hier zu merken, dass die Kohlenstoffatome mit mehrwerthigen Elementen sich eben so verbinden, wie die Kohlenstoffatome unter sich, d. h. ein mehrwerthiges Element lagert sich an Kohlenstoff nicht nur mit seiner vollen Werthigkeit, sondern auch mit einer geringeren Anzahl von Werthigkeiten.

Ein zweiwerthiges Element (Sauerstoff, Schwefel, Zink...) bindet nicht bloſs zwei Affinitäten des Kohlenstoffes, wie z. B. in den Aldehyden und Ketonen:



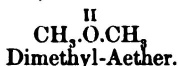


Der Sauerstoff u. s. w. vermag auch bloſs mit einer Affinität am Kohlenstoff zu hängen, wie in den Alkoholen, Säuren....





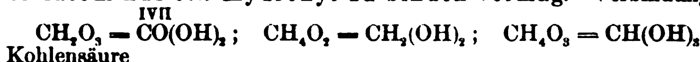
Endlich ist noch der Fall möglich, dass der Sauerstoff mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpft ist, z. B. in den Aethern:



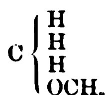
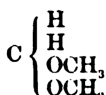
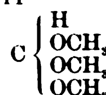
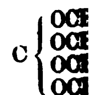
Auf diese Weise erklärt sich die Existenz von Körpern wie CH_4O, $C_2H_6O_2$, C_3H_8O, $C_4H_{10}O_4$, die weit außerhalb der Grenze C_nH_{2n+2} zu liegen scheinen. Wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe als CH_4, C_2H_6, C_3H_8 ... sind nicht möglich, und eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an dieselben ist auch nicht möglich, der Körper $CH_4\overset{II}{O}$ erschiene sonst als ein Derivat von sechswerthigem Kohlenstoffe. Indem aber das Sauerstoffatom im Methan CH_4 ein Wasserstoffatom verdrängt und sich an dessen Stelle setzt, entsteht der Rest $CH_3.O$ — mit einer freien Affinität am Sauerstoffe, welche natürlich durch Wasserstoff, Kohlenstoff u. s. w. gesättigt werden kann. Ist das an den Kohlenstoff gebundene Atom von noch gröſserer Werthigkeit, so können Verbindungen resultiren, die selbst mehr als 4 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Kohlenstoff enthalten, z. B. Methylamin



Dem Wasserrest HO (Hydroxyl) begegnet man häufig in organischen Verbindungen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass, einige wenige Fälle ausgenommen, ein Kohlenstoffatom nur *ein* Hydroxyl zu binden vermag. Verbindungen wie



sind daher nicht möglich. Wohl aber existiren Derivate dieser Hydrate, gebildet durch Ersatz von Wasserstoff im Hydroxyl durch Kohlenstoffgruppen:

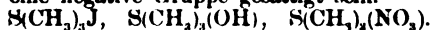
önnen also bis zu vier Atomen Sauerstoff an ein Atom Kohlenstoff geknüpft werden. gung dabei ist nur, dass auch die anderen freien Affinitäten des Sauerstoffes eben- an Kohlenstoff gebunden werden.

Was für den Sauerstoff gilt, hat auch für den Schwefel Geltung, doch sind hier indungen mit zwei Sulfhydrylresten (HS) an einem Kohlenstoffatom existenz-, wenngleich wenig beständig. Die Thiokohlensäure



$$CH_2S_3 = CS(SH)_2$$

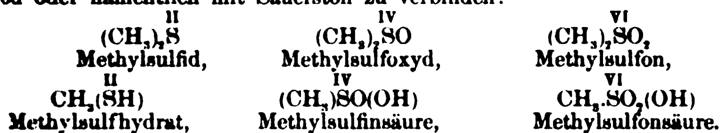
in freiem Zustande dargestellt werden. Der Schwefel tritt in den Kohlenstoff-indungen auch vier- und sechswerthig auf. Im ersteren Falle vermag er bis zu Atomen Kohlenstoff aufzunehmen, seine vierte Affinität muss aber dann durch ein tives Element oder eine negative Gruppe gesättigt sein.



$$S(CH_3)_3J, \quad S(CH_3)_3(OH), \quad S(CH_3)_3(NO_3).$$

st nicht möglich, mehr als drei Atome Kohlenstoff mit einem Schwefelatom zu üpfen.

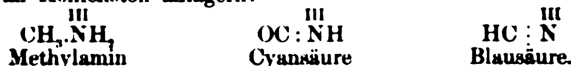
Ist der Schwefel in einer organischen Verbindung zweiwerthig, so vermag die fende Verbindung meist Additionsprodukte zu liefern, d. h. sich direkt mit Chlor, , Jod oder namentlich mit Sauerstoff zu verbinden:



$\overset{II}{(CH_3)_2S}$	$\overset{IV}{(CH_3)_2SO}$	$\overset{VI}{(CH_3)_2SO_2}$
Methylsulfid,	Methylsulfoxyd,	Methylsulfon,
$\overset{II}{CH_3(SH)}$	$\overset{IV}{(CH_3)SO(OH)}$	$\overset{VI}{CH_3.SO_2(OH)}$
Methylsulfhydrat,	Methylsulfinsäure,	Methylsulfonsäure.

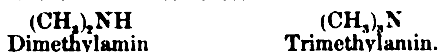
Verbindungen wie $\overset{IV}{(CH_3)_2SCl_2}$, $\overset{IV}{(CH_3)_2SBr_2}$ können existiren, nicht aber $\overset{VI}{(CH_3)_2SCl_4}$, es wohl eine Verbindung SCl_4 giebt, nicht aber SCl_6. Dagegen sind die sauerstoff-gen Verbindungen mit sechswerthigem Schwefel: $(CH_3)_2SO_2$, $(CH_3)\cdot SO_2\cdot(OH)$ recht ändig, wie ja auch SO_2 und SO_3 beständiger sind als die Verbindung von Schwefel Chlor.

Ein dreiwerthiges Element, wie der Stickstoff, kann sich mit einer, zwei oder i Affinitäten an Kohlenstoff anlagern:



$\overset{III}{CH_3.NH_2}$	$\overset{III}{OC:NH}$	$\overset{III}{HC:N}$
Methylamin	Cyansäure	Blausäure.

r das Stickstoffatom bindet 2—3 Atome Kohlenstoff:



$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
Dimethylamin	Trimethylamin.

Der Stickstoff tritt aber auch fünfwerthig auf, und dann vermag er bis zu vier en Kohlenstoff zu binden:



$$(CH_3)_4NJ \qquad (CH_3)_4N(OH).$$

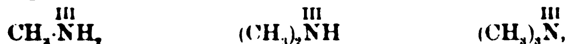
den Isonitrilen ist der fünfwerthige Stickstoff mit 4 Affinitäten an Kohlenstoff ge-den:



$$CH_3 . \overset{V}{N} \vdots C$$

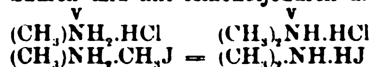
Iso-Acetonitril.

Die Fünfwerthigkeit des Stickstoffes äufsert sich ferner in der Fähigkeit der Al-basen:



$$\overset{III}{CH_3 \cdot NH_2} \qquad \overset{III}{(CH_3)_2NH} \qquad \overset{III}{(CH_3)_3N},$$

he Verbindungen mit Säuren und mit Alkoholjodüren u. s. w. einzugehen:



$$\overset{V}{(CH_3)NH_2.HCl} \qquad \overset{V}{(CH_3)_2NH.HCl}$$
$$(CH_3)NH_2.CH_3J = (CH_3)_2.NH.HJ$$

gt der Stickstoff vermittelst einer Affinität an Kohlenstoff, so können seine anderen nitäten, außer durch Kohlenstoff und Wasserstoff, auch durch Sauerstoff gebunden len. Es resultiren dann Nitroso- (mit dreiwerthigem) und Nitroverbindungen fünfwerthigem) Stickstoff:



$(CH_3)_2\overset{III}{N}.(\overset{III}{N}O)$	$CH_3.\overset{V}{N}O_2$
Nitroso-Dimethylamin	Nitromethan.

Der Phosphor verhält sich dem Kohlenstoff gegenüber im Allgemeinen wie der kstoff. Er vermag höchstens 4 Atome Kohlenstoff zu binden:



$$CH_3.PH_2 \qquad (CH_3)_2PH \qquad (CH_3)_3P \qquad (CH_3)_4PJ.$$

Während aber die Stickstoffverbindung $CH_3.NH_2$ eine starke Base ist und sich be-g mit Säuren verbindet, ist die Phosphorverbindung $CH_3.PH_2$ kaum als Base zu achten. Es findet eben zwischen diesen beiden Körpern derselbe Unterschied statt,

wie zwischen NH_3 und PH_3. Dafür nehmen die phosphorhaltigen organischen Ve bindungen ungleich leichter negative Elemente (Chlor, Schwefel, Sauerstoff) auf, als di entsprechenden stickstoffhaltigen.

Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$ verbindet sich zwar mit einigen Säuren, wie HJ, abe dieser Körper nimmt auch direkt Sauerstoff, Schwefel u. s. w. auf:



$$\overset{V}{(CH_3)_3PO} \qquad \overset{V}{(CH_3)_3PS}.$$

Analoge Stickstoffverbindungen existiren nicht. Säuren wie die folgenden:

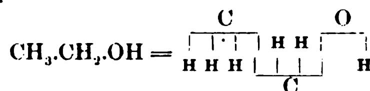


$$\overset{III}{(CH_3)PH_2} \qquad \overset{V}{CH_3.PO(OH)_2}$$
$$\overset{III}{(CH_3)_2PH} \qquad \overset{V}{(CH_3)_2.PO(OH)}$$

sind ebenfalls nur für den Phosphor möglich.

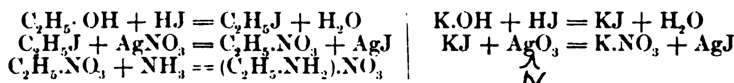
Radikale.

Bei den verschiedenen Umsetzungen, deren die Kohlenstoffverbindungen fähig sin gewahrt man, wie ganze Gruppen von unter einander verbundenen Elementen intact bleibe und aus einer Verbindung in eine andere übergehen. Dergleichen zusammenhängen Gruppen (oder Reste) werden **Radikale** genannt. Diese Radikale erinnern an ähnlic Atomgruppen in der Mineralchemie, zuweilen aber auch geradezu an Metalle. Der Wei geist C_2H_6O enthält den Sauerstoff als Wasserrest (**Hydroxyl**) OH, und daraus fol dann die rationelle Formel:



$$CH_3.CH_2.OH =$$

Im Weingeist bildet nun die Gruppe $C_2H_5 = CH_3 \cdot CH_2$ — ein solches „Radikal", da sich in die verschiedenartigsten Combinationen bringen lässt. Es enthält *eine* freie Affini tät, vermöge deren es mit anderen Körpern in Wechselwirkung tritt. Der Weingeist ve bindet sich leicht mit HJ zu Jodäthyl C_2H_5J; Letzteres setzt sich leicht mit Silbernitra zu Aethylnitrat und Jodsilber um. Das Aethylnitrat verbindet sich mit Ammoniak z Aethylaminnitrat. Diese Reactionen erinnern ganz an analoge Umsetzungen der Mineral chemie.

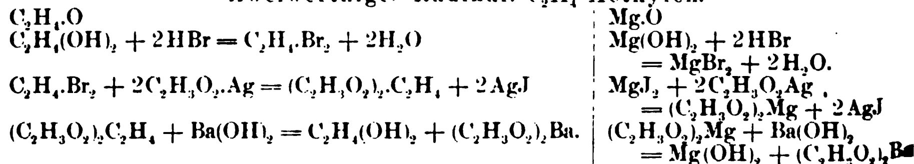


$$C_2H_5 \cdot OH + HJ = C_2H_5J + H_2O \qquad K.OH + HJ = KJ + H_2O$$
$$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5.NO_3 + AgJ \qquad KJ + AgO_3 = K.NO_3 + AgJ$$
$$C_2H_5.NO_3 + NH_3 = (C_2H_5.NH_2).NO_3$$

In den angeführten Fällen bleibt die Gruppe C_2H_5 (**Aethyl**) stets verbunden und wander aus einer Verbindung in die andere, ganz wie das Kalium bei den analogen Reaction.

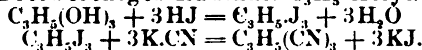
Wir unterscheiden **einwerthige** Radikale (wie das Aethyl), die nur **ein** Ato Wasserstoff zu ersetzen vermögen oder sich nur mit **einem** Atom Wasserstoff, Chlor et verbinden, und **mehrwerthige** Radikale, die mehreren Atomen Wasserstoff gleichwer thig sind.

Zweiwerthiges Radikal: C_2H_4 Aethylen.



$$C_2H_4.O \qquad Mg.O$$
$$C_2H_4(OH)_2 + 2HBr = C_2H_4.Br_2 + 2H_2O \qquad Mg(OH)_2 + 2HBr = MgBr_2 + 2H_2O.$$
$$C_2H_4.Br_2 + 2C_2H_3O_2.Ag = (C_2H_3O_2)_2.C_2H_4 + 2AgJ \qquad MgJ_2 + 2C_2H_3O_2Ag = (C_2H_3O_2)_2Mg + 2AgJ$$
$$(C_2H_3O_2)_2C_2H_4 + Ba(OH)_2 = C_2H_4(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba. \qquad (C_2H_3O_2)_2Mg + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba$$

Dreiwerthiges Radikal: C_3H_5 Allyl.



$$C_3H_5(OH)_3 + 3HJ = C_3H_5.J_3 + 3H_2O$$
$$C_3H_5J_3 + 3K.CN = C_3H_5(CN)_3 + 3KJ.$$

Aus dem Gesetz der paaren Atomzahl folgt, dass in einem Radikal von ungerad Werthigkeit stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten sein muss, i einem geradwerthigen Radikal eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen.

Die Radikale können außer Kohlenstoff noch ein oder mehrere Elemente enthalte Je weniger verschiedenartige Elemente zusammen verbunden sind, um so widerstand fähiger ist das Radikal. **Methyl** CH_3, **Aethyl** C_2H_5, **Propyl** C_3H_7 und besonde **Phenyl** C_6H_5 sind sehr fest zusammenhängende Gruppen. Es gelingt nur schwer, in de selben die Bindung der Kohlenstoffatome aufzuheben. Auch CO ist sehr beständig. Ab schon im **Acetyl** $C_2H_3O = CH_3.CO$ trennen sich bei vielen Reactionen die Kohlensto

...nen von einander. (Essigsäure $C_2H_4O_2 = (CH_3.CO).OH$ wird durch den elektrischen Strom und beim Glühen mit Kalk in $CO_2 + CH_4$ gespalten). Noch leichter erfolgt das Zerfallen von **gechlortem Acetyl**. Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2 = (CCl_3.CO).OH$ zerlegt sich schon beim Kochen mit Natronlauge [$CCl_3.CO.OH = CO_2 + CHCl_3$].

Die blofs aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale heifsen **Alkoholradikale, Alkyle**. Sie haben einen mehr **positiven** (basischen) Charakter und erinnern in ihrem Verhalten eher an Metalle, deren Oxyde schwache Basen sind. Radikale aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, heifsen **Säureradikale**. Sie besitzen einen **negativen** (sauren) Charakter.

Uebersicht einiger Alkoholradikale.

Einwerthige.		Zweiwerthige.	Dreiwerthige.
CH_3 Methyl	C_6H_5 Phenyl	CH_2 Methylen	C_3H_5 Allyl
C_2H_5 Aethyl	$C_7H_7 = \{C_6H_5.CH_2$ Benzyl	C_2H_4 Aethylen	
C_3H_7 Propyl	$\quad\quad\{C_6H_4.CH_3$ Tolyl	C_3H_6 Propylen	
C_4H_9 Butyl	$C_{10}H_7$ Naphtyl	....	
C_5H_{11} Amyl			
C_6H_{13} Hexyl			
....			
$C_{16}H_{33}$ Cetyl			

Uebersicht einiger Säureradikale.

Einwerthige.	Zweiwerthige.
$CHO = H.CO$ Formyl	CO = Carbonyl
$C_2H_3O = CH_3.CO$ Acetyl	C_2O_2 = $CO.CO$ Oxalyl
$C_3H_5O = C_2H_5.CO$ Propionyl	$C_2H_2O = CH_2.CO$ Glykolyl
$C_4H_7O = C_3H_7.CO$ Butyryl	$C_3H_4O = C_2H_4.CO$ Laktyl
$C_5H_9O = C_4H_9.CO$ Valeryl	$C_3H_2O_2 = CO.CH_2.CO$ Malonyl
—	$C_4H_4O_2 = CO.C_2H_4.CO$ Succinyl
$C_7H_5O = C_6H_5.CO$ Benzoyl.	$C_8H_4O_2 = CO.C_6H_4.CO$ Phtalyl.

In allen Säureradikalen ist der Sauerstoff stets mit beiden Affinitäten an **ein** Kohlenstoffatom gebunden.

Von besonderem Interesse in der organischen Chemie sind noch folgende Radikale:

1. **Cyan** CN. Dieser einwerthige Rest vermag sich vermittelst des Kohlenstoffatomes $N\equiv C-$ oder vermittelst des Stickstoffes $-N=C$ an andere Kohlenstoffatome anzulagern. Im ersten Falle hält das Cyan **dreiwerthigen**, im zweiten Falle **fünfwerthigen** Stickstoff.

2. **Nitro** $NO_2 = O:\overset{|}{N}:O$. In dieser einwerthigen Gruppe sind von den **fünf** Affinitäten des Stickstoffes vier durch die 2 Sauerstoffatome gesättigt. Die (aus der Mineralchemie bekannte) **Nitrogruppe** NO_2 ist von saurem Charakter.

3. **Nitroso, Nitrosyl** NO. Gebildet aus dreiwerthigem Stickstoff und zweiwerthigem Sauerstoff. Der Rest NO ist also einwerthig und lagert sich an den Kohlenstoff vermittelst der freien Affinität des Stickstoffes an.

4. **Amid** NH_2. Einbasischer Rest, von stark basischem Charakter.

5. **Sulfuryl, Sulfon** = $\overset{VI}{S}O_2$. Stark saurer, zweiwerthiger Rest, sechswerthigen Schwefel enthaltend. Ist die SO_2-Gruppe mit ihren **beiden** Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, so heifst das Derivat **Sulfon**. Ist nur **eine** Affinität an Kohlenstoff, die andere an den Wasserstoff HO (**Hydroxyl**) gebunden, so hat man es mit einer **Sulfonsäure** zu thun.


$(C_2H_5)_2.SO_2$
Diäthylsulfon


$C_2H_5.SO_2.OH$
Aethylsulfonsäure.

6. **Sulfin** = $\overset{IV}{S}O$. Zweiwerthiger Rest mit vierwerthigem Schwefel. Hängt die Gruppe mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff, so bezeichnet man das Derivat als **Sulfoxyd**. (Konsequenter wäre es, solche Derivate als **Sulfine** zu benennen. Allein dieser Name ist schon für jene Derivate üblich, in denen vierwerthiger Schwefel mit drei Alkoholradikalen verknüpft ist).

Derivate des Restes $SO.OH$ heifsen **Sulfinsäuren**.


$(CH_3)_2SO$
Dimethylsulfoxyd

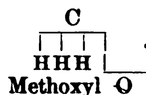

$(CH_3)_3SJ$
Trimethylsulfinjodür


$CH_3.SO.OH$
Methylsulfinsäure.

Der Annahme von **Radikalen** liegen rein praktische Rücksichten zu Grunde. Um nicht jede rationelle Formel bis in die letzten Einzelatome auflösen zu müssen, bedient man sich der Radikale. Es gelingt auf diese Weise die Schreibweise der Formeln sehr

erheblich abzukürzen und zu erleichtern. Die Radikale sind fingirte Reste. Ob dies frei existiren können (wie C_2H_4, CO) oder nicht (wie CH_3, C_2H_5...), ist vollkon gleichgültig. In diesem Sinne ist das Radikal ein sehr dehnbarer Begriff. Im Hol CH_4O nimmt man gewöhnlich das **Radikal** Methyl CH_3 an und betrachtet den l geist als eine Verbindung von Methyl mit dem einwerthigen Hydroxyl, also = CH_3 Denkt man sich nun vom Holzgeist **ein Wasserstoffatom** losgelöst, so bleibt ein CH_3O, der ebenfalls einwerthig ist, aber sich jetzt nicht vermöge einer freien Aff am Kohlenstoff, sondern vermittelst einer freien Affinität am Sauerstoff mit anderen menten verbinden kann. Wir hätten auf diese Weise ein neues **Radikal**, das als M oxyl bezeichnet wird.





Substitution.

Geht man von den Kohlenwasserstoffen als den Stammsubstanzen aller übrigen nischen Verbindungen aus, so lassen sich alle anderen Kohlenstoffverbindungen abl durch Vertretung des Wasserstoffes in den Kohlenwasserstoffen durch andere Elen (oder Gruppen von Elementen). Sind diese Elemente oder Gruppen einwerthig, wi Wasserstoff — also Cl, Br, J, Fl, CN, NO_2 (Nitro), Amido (NH_2) — so zeigen die vate in ihrem Verhalten oft sehr viel Uebereinstimmung mit der Stammsubstanz werden dann Substitutionsprodukte genannt. Ein Gleiches erfolgt, wenn der Sa stoff durch die analogen Elemente (Schwefel, Selen, Tellur), der Stickstoff durch l phor, Arsen und Antimon vertreten wird. Der Begriff der Substitution (Metalep schliefst jenen der Analogie in den Eigenschaften (chemischen wie physikalischen) in In der Essigsäure z. B. können bis zu drei Atomen Wasserstoff durch Chlor, Brom Jod vertreten werden, und die entstandenen Produkte sind eben solche kräftige, einbas Säuren, wie die Essigsäure selber.



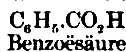


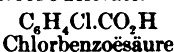


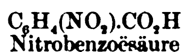


Die Analogie in den Eigenschaften der substituirten Essigsäuren mit denen der malen Säure erstreckt sich nicht blofs auf eine übereinstimmende Zusammensetzung Salze, sondern zeigt sich auch in mehreren physikalischen Eigenschaften. So sind me Salze der Monochloressigsäure isomorph mit den entsprechenden Salzen der Essigsäu

Noch auffallender zeigt sich die Uebereinstimmung zwischen Stammsubstanz Substitutionsprodukten in der aromatischen Reihe. Dort zeigen nicht nur die Cl Brom-, Jod- und Fluorderivate viel Analoges, sondern auch die Amido- und namen die sehr zahlreichen Nitroderivate.







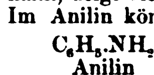


Die Nitrobenzoësäure ist eine kräftige einbasische Säure wie die Chlorben säure. Letztere ist überhaupt sehr widerstandsfähig. Sie scheidet weder beim Kc mit Kalilauge, noch mit Silberoxyd, Chlormetall ab, während Chloressigsäure, bei gle Behandlung, leicht zersetzt wird. — Auch die Amidobenzoësäure verbindet sich Basen, freilich aber auch mit Säuren.

Das Chlor ist ein stark negatives Element, und es kann daher überraschen, dass Eintritt desselben an die Stelle von indifferentem Wasserstoff das gechlorte Derivat viele Eigenschaften der Stammsubstanz bewahren soll. In den Substitutionsprodu sind die charakteristischen Eigenschaften des substituirenden Elementes verdeckt: alle gechlorten Essigsäuren bilden mit Silberoxyd ein in viel Wasser lösliches Salz, trot das Chlorsilber in Wasser völlig unlöslich ist. Der Widerspruch verschwindet, wenn bedenken, dass die Essigsäure selbst eine starke Säure ist. Tritt nun Chlor an die S von Wasserstoff, so wird dadurch der negative Charakter der Essigsäure natürlich aufgehoben, sondern nur verstärkt.

Dass sich die Gegenwart des Chlors in den Substitutionsprodukten doch ge macht, trotzdem es durch gewöhnliche Reagenzien (Silberlösung) nicht nachgewiesen den kann, zeigt sich sehr auffallend an den Chlorderivaten der Basen.

Im Anilin können bis zu 5 Atomen Wasserstoff durch Chlor etc. vertreten we









Anilin ist ein Körper von ausgesprochen basischer (positiver) Natur. Das Monochloranilin ist ebenfalls ein basischer Körper, fast so positiv wie Anilin. Das Dichloranilin verbindet sich noch mit Säuren, aber die Salze geben schon an Wasser ihre Säure ab. Das Trichloranilin endlich ist bereits ein völlig neutraler, mit Säuren nicht verbindbarer Körper: durch den Eintritt von drei Atomen negativen Chlors sind die basischen Eigenschaften des Anilins völlig aufgehoben.

Die Nitrogruppe NO_2 ist noch negativer als das Chlor. Während die Chlorderivate des Methans CH_4 (z. B. CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$) oder Aethans C_2H_6 etc. völlig indifferent sind, verhalten sich die Nitroderivate dieser Kohlenwasserstoffe wie Säuren:



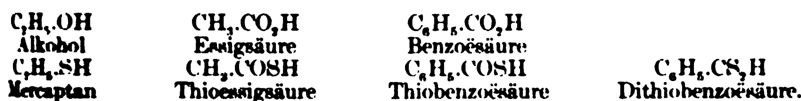
$CH_3.CH_3$	$CH_3.CH_2(NO_2)$	$CH_3.CH(NO_2)_2$
Aethan	Nitro-Aethan	Dinitro-Aethan

Im Nitro- und Dinitroäthan kann der neben der Nitrogruppe befindliche Wasserstoff — unter denselben Umständen wie in Säuren — durch Metalle vertreten werden.

Dass daher Mononitro- und Dinitrobenzoësäure ebenso starke Säuren sind wie Benzoësäure, kann nicht befremden. Es ist aber auch nicht zu verwundern, dass das Dinitroanilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ bereits keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, während Dichloranilin sich noch mit Säuren verbindet.

Die Amidogruppe NH_2 ist basischer Natur. Ersetzen wir im indifferenten Methan CH_4 ein Wasserstoffatom durch Amid, so ensteht das stark kaustische Methylamin $CH_3.NH_2$. Wenn auch Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$, Amidobenzoësäure etc. sich noch mit Basen verbinden, so geht ihnen aber bereits die saure Reaction der Stammsubstanzen ab (die Amidosäuren schmecken süfs), und sie verbinden sich auch — wie die Basen — mit Säuren.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Sauerstoff durch die gleichwerthigen Elemente Schwefel, Selen, Tellur, so erhalten wir Derivate, die von der Stammsubstanz um ebenso viel von einander differiren wie Schwefelwasserstoff etc. von Wasser.



$C_2H_5.OH$	$CH_3.CO_2H$	$C_6H_5.CO_2H$	
Alkohol	Essigsäure	Benzoësäure	
$C_2H_5.SH$	$CH_3.COSH$	$C_6H_5.COSH$	$C_6H_5.CS_2H$
Mercaptan	Thioessigsäure	Thiobenzoësäure	Dithiobenzoësäure.

Der Schwefelwasserstoff spielt die Rolle einer schwachen Säure, und dem entsprechend finden wir das Mercaptan sich viel leichter mit Metalloxyden (besonders HgO, CuO, PbO..) verbinden, als der Alkohol. — Der Schwefel hat zu den schweren Metallen eine besonders starke Affinität, und dies ist der Grund, warum die Salze der Thioessigsäure mit solchen Metalloxyden nicht sehr beständig sind und leicht Schwefelmetall abscheiden.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Stickstoff durch Phosphor, Arsen oder Antimon, so unterscheiden sich wiederum die Derivate um ebenso viel von einander wie Phosphor etc. von Stickstoff.



$N(C_2H_5)_3$	$P(C_2H_5)_3$	$As(C_2H_5)_3$	$Sb(C_2H_5)_3$
Triäthylamin	Triäthylphosphin	Triäthylarsin	Triäthylstibin.

Das Triäthylamin ist eine starke Base. Triäthylphosphin verbindet sich — schon schwer — mit Säuren. Dafür ist dieser Körper geneigt, direkt negative Elemente (Chlor, Sauerstoff, Schwefel...) aufzunehmen. Triäthylarsin und Triäthylstibin verbinden sich überhaupt nicht mit Säuren. Die Affinität zu negativen Elementen ist bei ihnen aber dermafsen gesteigert, dass sich das Triäthylstibin z. B. freiwillig an der Luft entzündet.

Der verschiedene Charakter der substituirenden Elemente macht sich in den Eigenschaften der vier analog zusammengesetzten Körper geltend. In den folgenden Derivaten sind aber die charakteristischen Eigenschaften der vier Elemente völlig verwischt.



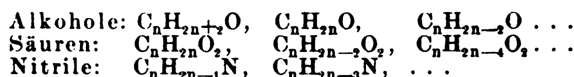
$N(C_2H_5)_4J$	$P(C_2H_5)_4J$	$As(C_2H_5)_4J$	$Sb(C_2H_5)_4J$
$N(C_2H_5)_4(OH)$	$P(C_2H_5)_4(OH)$	$As(C_2H_5)_4(OH)$	$Sb(C_2H_5)_4(OH)$.

Vergleichen wir die Eigenschaften der entsprechenden Jodüre (Bromüre, Chlorüre) oder Hydrate, stets finden wir eine so vollkommene Uebereinstimmung, sowohl in den physikalischen Eigenschaften (Krystallform, Löslichkeit, Farbe etc.) wie in den chemischen, dass es durch blofse qualitative Reaction fast kaum möglich ist, zu bestimmen, welcher von den vier Körpern jedesmal vorliegt. Diesmal ist es die Anhäufung der Kohlenstoffgruppe $(C_2H_5)_4$, welche bewirkt, dass die unterscheidenden Eigenschaften der Elemente ganz verdeckt werden durch [illegible] (basischen) Eigenschaften des Radikals Aethyl (C_2H_5).

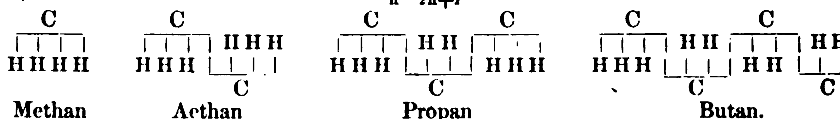
Die angeführten Be[illegible] werden genügen, um zu zeigen, in wie weit es möglich ist, der Substitution [illegible] in den Eigenschaften der Derivate vorauszusetzen.

Homologie.

Unter homologen Verbindungen versteht man solche, welche durch Vert des Wasserstoffes durch Methyl (CH_3) sich von einander ableiten lassen und in Verhalten eine grofse Uebereinstimmung zeigen. Da CH_3 an die Stelle von H tritt, so scheiden sich die empirischen Formeln homologer Verbindungen um $n(CH_2) = n(CH_2$ (SCHIEL, *A.* 43, 107; 110, 141; — GERHARDT, *Traité de chimie organ.* 1, 123). in dem Sumpfgas CH_4 ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten, so entste Aethan $CH_3(CH_3) = C_2H_6$. Aus diesem geht das Propan $C_2H_5(CH_3)$ hervor u Wir erhalten auf diese Weise die ganze homologe Reihe der schon früher erwi Grenzkohlenwasserstoffe CnH_{2n+2}. Diese Formel deutet schon an, dass jedes fol Glied sich von dem vorhergehenden um CH_2 unterscheidet. Dasselbe bemerken w den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, CnH_{2n-2} etc. Aus dem Aethylen $= CH_2:CH_2$ entsteht das Propylen $C_3H_6 = CH_2:CH(CH_3)$; aus dem Acetylen $= CH : CH$ das Allylen $C_3H_4 = CH : C(CH_3)$ etc. Aber auch alle übrigen Kol verbindungen, die sauerstoffhaltigen, stickstoffhaltigen etc., lassen sich in hon Reihen ordnen:


Alkohole: $C_nH_{2n+2}O$, $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-2}O$ . . .
Säuren: $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ . . .
Nitrile: $C_nH_{2n-1}N$, $C_nH_{2n-3}N$, . . .

Dass bei dem systematischen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen immer ein M rest an die Stelle von Kohlenstoff tritt, folgt aus der Vierwerthigkeit des Kohlens Nimmt man die graphische Darstellung zu Hülfe, so ergiebt sich dies sehr augens lich, z. B. für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}:



Methan Aethan Propan Butan.

Vom Propan C_3H_8 angefangen, sieht man, wie für jedes weitere Kohlensto sich in der Mitte die Differenz CH_2 anhäuft, während an beiden Endpunkten stets mal der Methylrest vorhanden ist. Höchst charakteristisch für homologe Verbind ist, dass sie in allen ihren Eigenschaften — chemischen sowohl wie physikalischen – auffallende Uebereinstimmung zeigen. Hat man das Verhalten eines Gliedes einer logen Reihe ermittelt, so kennt man damit im grofsen Ganzen das Verhalten aller gen Homologen. Durch diesen äufserst wichtigen Umstand wird das Studium der losen organischen Verbindungen sehr wesentlich vereinfacht und erleichtert. Etwas liches bietet in der Mineralchemie die Klassifikation der Elemente nach dem „natürli Systeme. So bilden Lithium, Natrium, Kalium etc., — Magnesium, Calcium, Stro Baryum etc. jedes eine Gruppe von Elementen, die man homolog nennen könnt der That bilden alle Elemente einer Gruppe Verbindungen mit anderen Elemente gleicher Zusammensetzung, und diese Verbindungen (z. B. LiOH, NaOH, KOH NaHS, KHS etc.) zeigen wieder viele Aehnlichkeiten. Zugleich nimmt vom ersten bi letzten Gliede das Atomgewicht immer zu. Dabei bleibt aber nicht ausgeschlossen ein jedes Element sich von den übrigen derselben Gruppe durch charakteristische thümlichkeiten unterscheidet. Auch bei den homologen organischen Verbindung wahren wir einzelne Unterschiede, dieselben sind aber nicht so zahlreich wie die Ae keiten, und in den meisten Fällen lassen sich die Unterschiede a priori bestimmen. wie bei den analogen Elementen einer Gruppe das Atomgewicht steigt, bemerke dass auch bei den homologen organischen Verbindungen das Molekulargewicht steigt, un hier ganz stetig um $nCH_2 = n \times 14$. Bei den Elementen einer Gruppe nimmt mit wa dem Atomgewicht die chemische Energie meistens ab, das Atom wird eben träger, Verbindungen weniger beständig. Dasselbe findet in den homologen Reihen statt: sensäure CH_2O_2 und Essigsäure sind ätzend saure Flüssigkeiten, während die hoe Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (man denke nur an die aus fast reiner Stearinsäure besteh Stearinlichte) äufserlich sehr von diesen Säuren abweicht. Nichts destoweniger i Stearinsäure eine unzweifelhaft einbasische Säure, und von ihr leiten sich fast alle die Derivate ab, die von der analogen Essigsäure bekannt sind.

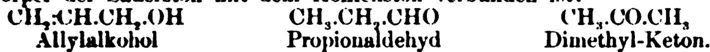
Bei den Kohlenwasserstoffen sind die durch eine allgemeine Forme CnH_{2n+2}, CnH_{2n}, CnH_{2n-2} . . .) ausdrückbaren Glieder einer Reihe homolog und Eigenschaften analog. In jenen Kohlenstoffverbindungen, in welchen aufser Was noch andere Elemente vorhanden sind, tritt aber nur dann Homologie ein, wenn anderen Elemente auf dieselbe Art mit dem Kohlenstoff verbunden

onsäure $C_3H_6O_2$ und Essigsäure-Methylester $C_3H_6O_2$ unterscheiden sich beide von **sigsäure** $C_2H_4O_2$ um $1CH_2$, beide gehen aus dieser Säure durch Eintritt von CH_3 Stelle von H hervor, und doch ist nur die Propionsäure mit der Essigsäure homo-**d in den Eigenschaften** mit der letzteren Säure übereinstimmend.

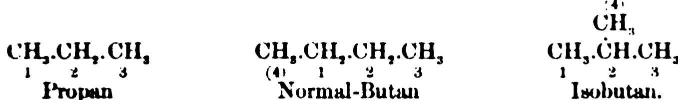


ı der Propionsäure, sowie in der Essigsäure, sind beide Atome Sauerstoff an ein lasselbe Kohlenstoffatom gebunden, und die freie Affinität des Sauerstoffes durch erstoff gesättigt, während im Essigsäure-Methylester das eine Sauerstoffatom mit Kohlenstoffatomen zusammenhängt.

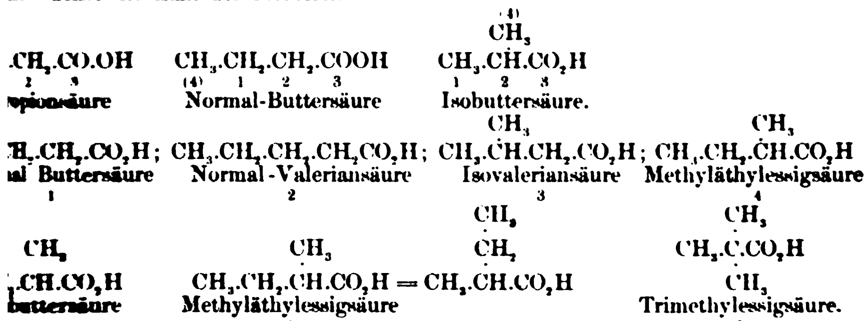
an ersieht aus diesem Beispiel, wie nothwendig es in der organischen Chemie ist **npirischen** Formeln in rationelle aufzulösen. Noch auffallender ist das folgende ierverhältniss. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung ist für einen Körper rmel C_3H_6O festgestellt worden. Damit ist jedoch über die Natur des Körpers sehr viel ausgesagt. Derselbe kann den Alkoholen $CnH_{2n}O$, den Aldehyden $CnH_{2n}O$ en Ketonen $C_nH_{2n}O$ angehören. Es kommt eben alles darauf an, zu ermitteln, wie n Körper der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden ist:



er systematische Aufbau aller Glieder einer homologen Reihe gelingt — eine gleich-Bindung aller übrigen Elemente mit dem Kohlenstoff vorausgesetzt — wenn man n einfachsten Vertretern eines jeden Typus (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc.) it und nun consequent den Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Hier stöfst man sehr uf isomere Körper. Vom Propan C_3H_8 leiten sich zwei Butane C_4H_{10} ab:



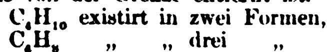
ndem nämlich am ersten (oder was dasselbe ist am dritten) Kohlenstoffatom tom Wasserstoff durch Methyl, oder am zweiten, d. h. mittleren, ersetzt ist. Im en Falle resultirt das Isobutan, d. h. ein Kohlenwasserstoff, in welchem ein Kohlen-tom mit drei anderen verbunden ist. Je höher man in der Reihe hinaufsteigt, um hr wächst die Zahl der Isomeren.



on der Propionsäure leiten sich nur zwei Säuren $C_4H_8O_2$ ab, von den beiden säuren $C_4H_8O_2$ aber vier Säuren $C_5H_{10}O_2$. Von der Normal-Buttersäure leiten rei Säuren $C_5H_{10}O_2$ ab. In der Isobuttersäure führt die Vertretung von Wasser-s einer der beiden Methylgruppen, zu einer und derselben Methyläthylessigsäure, Bildung auch von der Normal-Buttersäure abgeleitet werden kann. Die Ersetzung

nen Wasserstoffatomes an den Kohlenstoffatom —CH— führt aber zur vierten $C_5H_{10}O_2$.

ich früher tritt die Isomerie ein bei den ungesättigten Verbindungen, und zwar um ker, je weiter die Reihe von der Grenze entfernt ist.



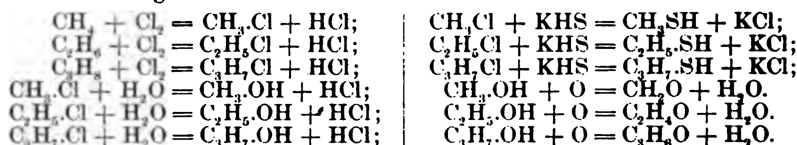
Acetylen CH CH scheint sich nur ein Glied C_3H_4 abzuleiten, nämlich $CH_3.C\,CH$. bt aber zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4, weil man die Affinitäten zwischen den drei stoffatomen auch anders vertheilen kann:


$CH_3.C \vdots CH$ und $CH_2:C:CH_2$.
(1) (2)

Beide Kohlenwasserstoffe sind **homolog** mit **Acetylen**, obgleich nur die **Formel** ersten Isomeren eine direkte Vertretung von H durch CH_3 **wahrnehmen lässt. B** Kohlenwasserstoffe verbinden sich, ganz wie das Acetylen, mit **vier** Atomen **Chlor, Br** Jod. Beide verhalten sich gleich gegen H_2SO_4, HJ etc. und zeigen nur **in ihrem V** halten gegen gewisse Metallsalzlösungen einen Unterschied. Das **Allylen** (1) $CH_3.C$:(giebt nämlich, ganz wie das **Acetylen**, einen Niederschlag in den **ammoniakalisc** Lösungen von Silberoxyd oder Kupferoxydul. Diese Eigenschaft geht dem **Allylen** $CH_2:C:CH_2$ ab. Das Letztere enthält eben nicht **ein** an dreifach gebundenen **Kohlens** geknüpftes Wasserstoffatom, wie Acetylen $CH \vdots CH$ und Allylen (1) $CH_3.C \vdots CH$. **Di** beiden Kohlenwasserstoffe sind darum in ihren Eigenschaften besonders **übereinstimme**

Betrachten wir nun näher einzelne Umwandlungen, deren eine **homologe Reihe or** nischer Verbindungen fähig ist. Bei der Einwirkung von Chlor auf **Aethan** C_2H_6 e steht gechlortes Aethan C_2H_5Cl. $C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$. Das **gechlorte Aet** tritt leicht in doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat etc. $C_2H_5Cl + KHS = C_2H_5S$ $+ KCl$. Beim Erhitzen mit viel Wasser geht es in Weingeist über. $C_2H_5Cl + H$ $= C_2H_5.OH + HCl$. Der Weingeist wird von Oxydationsmitteln **zunächst in Aldeh** $C_2H_4O(C_2H_5.OH + O = C_2H_4O + H_2O)$ und dann in Essigsäure $C_2H_4O_2(C_2H_4O +$ $= C_2H_4O_2)$ übergeführt. Ist eine solche Reihe von Umsetzungen für **ein** Glied **der Re** C_nH_{2n+2} ermittelt, so bringt das Wesen der Homologie es mit sich, dass **ähnliche U** wandlungen mit jedem anderen Gliede dieser Reihe ausführbar sein müssen, **was n** auch thatsächlich der Fall ist.

Wir erhalten folgende Uebersicht von Reaktionen:



$CH_4 + Cl_2 = CH_3.Cl + HCl$;	$CH_3Cl + KHS = CH_3SH + KCl$;
$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$;	$C_2H_5Cl + KHS = C_2H_5.SH + KCl$;
$C_3H_8 + Cl_2 = C_3H_7Cl + HCl$;	$C_3H_7Cl + KHS = C_3H_7.SH + KCl$;
$CH_3.Cl + H_2O = CH_3.OH + HCl$;	$CH_3.OH + O = CH_2O + H_2O$.
$C_2H_5.Cl + H_2O = C_2H_5.OH + HCl$;	$C_2H_5.OH + O = C_2H_4O + H_2O$.
$C_3H_7.Cl + H_2O = C_3H_7.OH + HCl$;	$C_3H_7.OH + O = C_3H_6O + H_2O$.

Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} sind also die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$, **aus die** die Mercaptane $C_nH_{2n+2}S$ und Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ hervorgegangen, die Alkohole C_nH_{2n+} gehen in die Aldehyde $C_nH_{2n}O$ über, letztere in die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ etc.

Aus der **homologen** Reihe der Kohlenwasserstoffe sind auf diese Weise **neue Rei** von Verbindungen entstanden, die wiederum unter sich **homolog** sind. **Diejeni** Körper nun, welche durch allgemein anwendbare Reaktionen in einander **übergefü** werden können und daher im Allgemeinen eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome **im M** lekül enthalten, nennt man **heterologe** Verbindungen. Ordnet man die **Kohlenst** verbindungen in **homologe** Reihen und fügt die **hetorologen** Reihen **an einander,** kommt man zu einer Totalübersicht **aller** organischen Verbindungen. **In diesem Syst** hat jeder Körper seinen bestimmten Platz und ist damit der allgemeine **Charakter d** selben bestimmt. Die Zahl der noch nicht in das System eingereihten, **natürlich v** kommenden Kohlenstoffverbindungen, ist gegenüber jener der genau klassificirten **Kör** eine sehr geringe, und diese Anzahl nimmt fortwährend ab. Aus den **Umwandlun** und Spaltungen eines Körpers von unbekannter Constitution suchen wir **uns eine A** schauung über die Bindungsverhältnisse der Elemente zu verschaffen. Wir **stellen s** eine rationelle Formel auf und prüfen dieselbe durch synthetische **Versuche. Ist** künstliche Darstellung des Körpers gelungen, so ist er damit auch in das **System ein** reiht. Zu den einstweilen aufserhalb des Systems stehenden Körpern **gehören die mei** Alkaloïde und Zuckerarten. Die Umwandlungen eines so werthvollen **Körpers wie d** **Chinin** sind zu wenig erforscht, um zu einer rationellen Formel **für dasselbe zu führ** und wir sind daher von der künstlichen Darstellung dieses Körpers noch **weit entfer**

Sehr treffend erläutert GERHARDT (*Traité de chimie organ.* I, 127) die **Klassificir** der organischen Verbindungen in homologe und heterologe (isologe) Reihen **durch** Kartenspiel. Man lege alle Karten von gleichem Werthe in Vertikalreihen **und s** Karten von gleicher Farbe in Horizontalreihen. Fehlt nun eine Karte, so **giebt die V** tikalreihe ihren Werth, die Horizontalreihe ihre Farbe an, d. h. die Karte **ist a pr** vollständig bestimmt. Genau so verhält es sich in dem System der **organischen Chem** Gesetzt es fehle in der obigen Tabelle (S. 34) das Glied $C_3H_8O = C_3H_7.OH$, **so giebt u** die Vertikalreihe an, der Körper gehöre zu den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Er **muss du** Oxydation in ein Aldehyd $C_nH_{2n}O$ und dann in die Säure $C_3H_6O_2$ **übergehen.** Horizontalreihe giebt dann weiter an, auf welche Art der Körper C_3H_8O **aus d** Kohlenwasserstoff C_3H_8 künstlich dargestellt werden kann.

Ueberblicken wir das System der organischen Chemie, wie es uns gegenwärtig vorliegt, so gewahren wir in demselben noch viele Lücken. Allein die Ausfüllung dieser Lücken ist nur noch eine Frage der Zeit. Die Aufsuchung und Darstellung der fehlenden Körper hat nur in einigen Reihen noch einen besonderen Werth. Im Allgemeinen tritt das Interesse an homologen Verbindungen zurück im Verhältnisse zur Auffindung neuer homologer Reihen oder von neuen Verknüpfungen der schon bekannten Reihen.

In welcher Weise die Lehre von der Homologie dazu geführt hat, neue Körper aufzufinden oder künstlich darzustellen, mögen folgende Beispiele erläutern.

Schon lange hatte man im Fuselöl von der Bereitung des Weingeistes einen Körper $C_5H_{12}O$ entdeckt, der dem Weingeist C_2H_6O homolog war. Der Weingeist siedet bei 78°, der (Isoamyl-) Alkohol $C_5H_{12}O$ bei 132°. Beim Destilliren des Fuselöles von verschiedener Abkunft beobachtet man, dass der Siedepunkt nicht sofort von 78° auf 132° steigt, es gehen erhebliche Antheile zwischen diesen Temperaturen über. Nun ist es eine bei homologen Verbindungen häufig constatirte Erscheinung, dass der Siedepunkt der folgenden Glieder constant um eine bestimmte Anzahl Grade steigt. War schon der Amylalkohol $C_5H_{12}O$ ein homologes Glied des Weingeistes, so lag die Vermuthung nahe, dass die niedriger siedenden Antheile des Fuselöls auch aus Homologen des Weingeistes bestanden. Für deren Siedepunkte hätte man, da $\frac{133-78}{3} = 18°$ ist:

C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$
78°	96°	114°	132°.

In der That, als WÜRTZ die um etwa 114° siedenden Antheile der Fuselöle getrennt hatte, gelang es ihm, den (Iso-)Butylalkohol $C_4H_{10}O$ aufzufinden, Von demselben Gesichtspunkte geleitet, hat dann später CHANCEL den Propylalkohol C_3H_8O, ebenfalls im Fuselöl, entdeckt.

Das Leucin $C_6H_{13}NO_2$ wurde im thierischen Organismus und bei vielen Zersetzungen von Thierstoffen beobachtet. Seiner Formel und seinen Eigenschaften nach ist es homolog mit dem Glycin $C_2H_5NO_2$ und dem Alanin $C_3H_7NO_2$. Nun lässt sich das Alanin darstellen durch Behandeln von Bromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ mit Ammoniak ($C_2H_3BrO_2 + NH_3 = C_2H_5NO_2 + HBr$). War das Leucin wirklich mit Alanin homolog, so brauchte man nur die analoge Reaktion mit der homologen Bromcapronsäure vorzunehmen: $C_6H_{11}BrO_2 + NH_3 = C_6H_{13}NO_2 + HBr$. HÜFNER (*J. pr.* [2], 1, 6) führte diese Reaktion aus und stellte so das Leucin künstlich dar.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

In den physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen bemerkt man sehr viele Regelmäßsigkeiten und Gesetzmäßsigkeiten, die oft einen Einblick in die Constitution der Verbindungen gewähren. Am meisten beobachtet man Regelmäßsigkeiten in den Eigenschaften bei homologen und isomeren Körpern.

Krystallform.

Isomorphie findet häufig statt bei homologen Verbindungen und bei Substitutionsprodukten. Die Alaune des Methyl-, Aethyl- und Isoamylamins krystallisiren sämmtlich regulär (ALTH, *A.* 91, 174) $(CH_3)NH_2.Al.H(SO_4)_2 + 12H_2O$; $C_2H_5NH_2.Al.H(SO_4)_2 + 12H_2O$; $(C_5H_{11}NH_2)Al.H.(SO_4)_2 + 12H_2O$. Die Platindoppelsalze des Tetramethyliums und Tetraäthyliums krystallisiren regulär: $(N(CH_3)_4Cl)_2.PtCl_4$; $(N(CH_3)_3(C_2H_5)Cl)_2.PtCl_4$, — die Platinsalze von Dimethyldiäthylium, Methyltriäthylium und Tetraäthylium krystallisiren quadratisch (KLEIN, *A.* 181, 368): $(N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl)_2.PtCl_4$; $(N(CH_3)(C_2H_5)_3Cl)_2PtCl_4$; $(N(C_2H_5)_4Cl)_2.PtCl_4$. Folgende Naphtalinderivate krystallisiren sämmtlich monoklin (HINTZE, 174):

$C_{10}H_8.Cl_4$	$C_{10}H_6Br_2.Cl_4$
$C_{10}H_7Cl.Cl_4$	$C_{10}H_6Cl_2.Br_4$
$C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$	$C_{10}H_6ClBr.Br_4$
$C_{10}H_6Br_2.Br_4$	$C_{10}H_5Br_2Cl.Br_4$

Bei den Benzolderivaten beobachtete GROTH (*B.* 3, 449) eine gesetzmäfsige Aenderung der Krystallform, sobald der Wasserstoff im Benzol durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird. GROTH bezeichnet diese Erscheinung als Morphotropie. Dieselbe besteht darin, dass

1. Bei der Substitution von Wasserstoff durch HO oder NO_2 bleiben zwei Axen (a : b) unverändert, und nur die dritte Axe (c) ändert sich: sie wird gröfser für jede eintretende Gruppe NO_2. Benzol C_6H_6, Phenol $C_6H_5(OH)$, Resorcin $C_6H_4(OH)_2$; o-Nitro-

phenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$, m-Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ und Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2$ krystallisiren sämmtlich rhombisch. Das Axenverhältniss ist aber folgendes:

	a	: b :	c
Benzol	0,891	1	0,799
Resorcin	0,910	1	0,540
o-Nitrophenol	0,873	1	(0, 60 ?)
m-Dinitrophenol	0.933	1	0,753
Pikrinsäure	0,937	1	0,974.

2. Bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor, Brom, Jod geht das K system in ein weniger regelmäſsiges über. Dasselbe scheint der Fall zu sein l Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl:

C_6H_6 — rhombisch p $C_6H_4Cl_2$ } p $C_6H_4Br_2$ } — monoklin
p-Chloranilin $C_6H_4Cl.NH_2$ — rhombisch
p-Chlortoluidin $C_6H_3(CH_3)Cl.NH_2$ — monoklin.

An den oben angeführten Naphtalinderivaten beobachtete HINTZE die Axenv nisse:

	a	: b :	c
$C_{10}H_8Cl_4$	0,7673	1	0,7003
$C_{10}H_7Cl.Cl_4$	0,7927	1	0,7469
$C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$	0,75214	1	1,1235

Ferner ersieht man, dass das Brom beliebig viel Chloratome ersetzen kann dass die Isomorphie aufhört. Chlor und Brom sind also isomorphotrop. Na kann dies nur stattfinden, sobald das Brom genau dieselbe Stelle im Molekül d bindung ersetzt, welche das Chlor inne hatte.

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe sind wenig oder gar nicht löslich in Wasser. V sauerstoffhaltigen Körpern sind jene meist leichter in Wasser löslich, die mehr Sa enthalten. — In Alkohol lösen sich die meisten organischen Körper. — In Aethe sich sehr viele Körper, namentlich Kohlenwasserstoffe, Säuren und Basen. Die atomigen Alkohole (Glycerin etc.) sind in Aether unlöslich.

Bei homologen Gliedern der Fettreihe (Alkohole, Säuren, Aldehyde etc.) nim Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

Die Körper der aromatischen Reihe sind im Allgemeinen wenig löslich in W namentlich viel weniger als die entsprechenden Repräsentanten der Fettreihe.

Wird ein Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht, in er sich lösen kann, so theilt er sich stets zwischen beiden Lösungsmitteln nach einfachen Verhältniss. Die von einem gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten g Mengen stehen unter sich in einem constanten Verhältniss (Theilungscoëffi Dieser Coëfficient ist unabhängig von dem relativen Volumen der beiden Lösungsmitt abhängig von der Concentration und Temperatur. (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *J.* 18

Gramme Bernsteinsäure in 10 ccm (bei 15°) der wässerigen	ätherischen Lösung	Theilungscoëfficient
0,486	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0

Als praktische Regel ergiebt sich aus dieser Thatsache, dass, wenn man einen aus einer wässerigen Lösung durch Aether ausschütteln will, es irrationel ist, nur und mit viel Aether auszuschütteln. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man holt mit kleinen Mengen Aether schüttelt.

Hat man 2 Körper und 2 Lösungsmittel, so theilen sich die beiden Körper zv die Lösungsmittel gerade so, wie wenn jeder Körper allein vorhanden wäre.

Sehr bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass Cinchonin in einem Gemisch kohol und Chloroform löslicher ist, als in jeder von diesen Flüssigkeiten für sich MANS, *A.* 166, 74).

	100 Thl. Alkohol	lösen	= 0,77 Thl. Cinchonin
	100 „ Chloroform	„	= 0,28 „ „
22,8 Thl. Alkohol +	77,2 „ $CHCl_3$	„	= 5,88 „ „

Specifisches Gewicht. — Specifisches Volumen.

Als **specifisches Volumen** bezeichnet man den Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte d, also die Gröfse $\frac{p}{d}$.

SCHRÖDER (*B.* 10, 848, 1871) hat die specifischen Volume einer Reihe homologer Silbersalze bestimmt und dabei beobachtet, dass die specifischen Volume constant um ca 1,15 für jedes CH_2 wachsen:

Silber-Acetat	$Ag\ C_2H_3O_2$	Spec. Vol.	= 51,6	Differenz	15,1
„ -Propionat	$Ag\ C_3H_5O_2$	„	= 66,7	„	16,2
„ -Butyrat	$Ag\ C_4H_7O_2$	„	= 82,9	„	16,1
Silber-Isovalerat	$Ag\ C_5H_9O_2$	„	= 99,0	„	19,8
„ -Capronat	$Ag\ C_6H_{11}O_2$	„	= 118,8	„ 2 ×	12,4
„ -Caprylat	$Ag\ C_8H_{15}O_2$	„	= 143,6	Mittel =	15,4

„ -Oxalat	$Ag_2 \cdot C_2H_2O_4$	„	= 60,9	= 25,8 = 2 × 12,9.
„ -Succinat	$Ag_2 \cdot C_4H_4O_4$	„	= 86,7	

Aehnlich verhalten sich einige Golddoppelsalze:

$(C_2H_5)_2NH . HCl \cdot AuCl_3$	Spec. Vol.	= 169,1	= 2 × 15,6.
$(C_2H_5)_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$	„	= 200,3	

Die specifischen Volume vieler **Benzolderivate** lassen sich als Multipla der *Stere* auffassen (SCHRÖDER, *B.* 12, 566, 1613).

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	= 16 × 5,91 = 94,56	(beob. = 94,3)
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	= 17 × 5,91 = 100,47	(beob. = 100,5)
Naphtalin	$C_{10}H_8$	= 19 × 5,91 = 112,29	(beob. = 111,9)
p-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	= 17 × 5,91 = 100,47	(beob. = 100,5).

Specifische Volume flüssiger Körper.

Da das spec. Gewicht von Flüssigkeiten sehr von der Temperatur abhängt, so erscheint es erforderlich, um zu Gesetzmäfsigkeiten bei den spec. Volumen zu gelangen, Bestimmungen des spec. Gewichts bei einer einheitlichen Temperatur vorzunehmen. Als solche hat KOPP (*A.* 46, 212; 92, 1) die Siedetemperatur der Körper vorgeschlagen. Wenn der Siedepunkt einer Verbindung hoch liegt, so ist die Bestimmung des spec. Gewichtes beim Siedepunkte mühsam auszuführen. (Einen dazu geeigneten Apparat beschreibt RAMSAY, *B.* 12, 1024; 13, 60.) Man bestimmt dann das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur und ermittelt aufserdem die Ausdehnung des Körpers im **Dilatometer** (KOPP, *A.* 94, 269).

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Man benutzt dazu gewöhnlich kugel- oder flaschenförmige Glasgefäfse, die am Halse eine Marke haben. Sehr bequem und genau ist der SPRENGEL'sche Apparat (*Fr.* 13, 162). Eine U-förmige Röhre ist beiderseits kapillar ausgezogen (Fig. 29). Das Rohr fasst etwa 5 ccm und hat einen äufseren Durchmesser von 11 mm.

Das eine ausgezogene Ende a ist kürzer und am Ende enger ausgezogen, als das längere Seitenrohr b, welches einen inneren Durchmesser von $^1/_4$ mm besitzt. Nahe bei der Biegung hat b einen Strich. Man füllt das Instrument durch Eintauchen von b in die Flüssigkeit und Saugen (durch ein Kugelrohr) bei a. Das gefüllte Instrument kommt in ein Wasserbad von constanter Temperatur. Durch Berühren von a mit Fliesspapier entfernt man so lange Flüssigkeit aus dem Apparate, bis die Flüssigkeit bei b steht. Ist zu viel Flüssigkeit entfernt worden, so nähert man a einem Glasstab, an welchem ein Tropfen der Flüssigkeit hängt. Bei sehr flüchtigen Substanzen müssen die Haarröhrchen geschlossen werden.

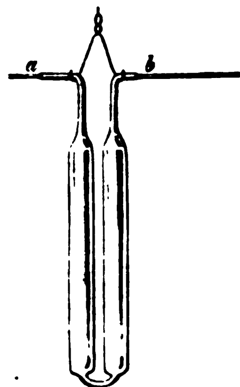


Fig. 29.

In der Fettreihe nimmt das spec. Gewicht der Glieder einer homologen Reihe, mit steigendem Kohlenstoffgehalte, ab. Das Gleiche hat LUGININ (*A. ch.* [4] 11, 453) an Homologen des Benzols, in der aromatischen Reihe, nachgewiesen.

		Spec. Gew. bei 0°.			Spec. Gew. bei 0°.
Benzol	C_6H_6	0,8995	Xylol	C_8H_{10}	0,8770
Toluol	C_7H_8	0,8841	Cymol	$C_{10}H_{14}$	0,8732

Die specifischen Volume beim Siedepunkte sind für eine beträchtliche Anzahl Körpern von KOPP bestimmt worden (*A.* 92, 1; 94, 267; 95, 307; 96, 153 und 100, 19). KOPP ist dabei zu folgenden Schlüssen gelangt (*A.* 96, 171):

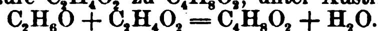
1. Isomere Körper haben gleiches specifisches Volumen:

Essigsäure	$C_2H_4O_2$	— 63,6	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	— 85,4
Methylformiat		— 63,4	Aethylformiat		— 85,3
			Methylacetat		— 84,8

2. Bei homologen Gliedern einer Reihe wächst das spec. Volumen um 22 für Zusammensetzungsdifferenz CH_2.

Alkohole:		Differenz	Säuren:		Differenz
CH_4O	— 42,1		CH_2O_2	— 41,4	
		20,1			22,3
C_2H_6O	— 62,2		$C_2H_4O_2$	— 63,7	
		3 × 20,6			21,7
$C_5H_{12}O$	— 124,0		$C_3H_6O_2$	— 85,4	
					21,7
			$C_4H_8O_2$	— 107,1	
					23,6
			$C_5H_{10}O_2$	— 130,7	

3. Nach BERTHELOT (*A. ch.* [3] 48, 322) lässt sich das spec. Volumen einer bindung aus dem spec. Volumen ihrer Componenten berechnen. Der Weingeist C verbindet sich mit Essigsäure $C_2H_4O_2$ zu $C_4H_8O_2$, unter Austritt von Wasser.



$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_4H_8O_2 + H_2O.$$

Spec. Gew. des Alkohols	= 62,2	
„ der Essigsäure	= 63,7	
	125,9	
„ des Wassers	= 18,8	
„ des Essigäthers	= 107,1	(berechnet)
	= 107,6	(beobachtet).

Durch Vergleichen der specifischen Volume der verschiedenartigsten Körper ist I darauf geführt worden, den Elementen, in flüssigen organischen Verbindungen, ei stimmtes specifisches Volumen zuzuschreiben.

Spec. Vol. des Kohlenstoffes	= 11	
„ „ Wasserstoffes	= 5,5	
„ „ Sauerstoffes	= 7,8,	wenn der Sauerstoff mit einer Affinität an e Kohlenstoffatom hängt;
„ „ „	= 12,2,	wenn der Sauerstoff mit zwei Affinitäten an e Kohlenstoffatom hängt.
„ „ Chlors	= 22,8	
„ „ Broms	= 27,8	
„ „ Jods	= 37,5	
„ „ Stickstoffes	= 2,3	(in den Ammoniakbasen);
„ „ „	= 8,6	(in den Nitroderivaten, NO_2 = 33);
„ „ „	= 17	(in den Cyanverbindungen);
„ „ Schwefels	= 22,6,	wenn der Schwefel mit einer Affinität am Ko stoffatom hängt;
„ „ „	= 28,6,	wenn der Schwefel mit zwei Affinitäten Kohlenstoffatom hängt.

Man erhält das theoretische specifische Volumen einer Verbindung durch Add der spec. Volume der Elemente.

Weingeist $C_2H_5.OH$		Essigsäure $CH_3.CO.OH$	
C_2	= 22	C_2	= 22
H_6	= 33	H_4	= 22
O	= 7,8	O	= 7,8
	= 62,8 (berechnet)	O	= 12,2
	= 62,2 (beobachtet).		= 64,0 (berechnet)
			= 63,7 (beobachtet).

Höchst interessant ist die Thatsache, dass einigen Elementen (Sauerstoff, Sch Stickstoff) ein verschiedenes spec. Volumen zukommt, je nach der Art, wie diese mente mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Es wird auf diese Weise möglich aus spec. Volumen, also aus einer bloßen Bestimmung des spec. Gewichtes, die Constit von organischen Verbindungen zu ermitteln.

Aldehyd und Aethylenoxyd besitzen beide die Molekularformel C_2H_4O, es hat das Aldehyd ein spec. Vol. = 56,4, das Aethylenoxyd ein spec. Vol. = 50,6.

Je nachdem das Sauerstoffatom mit einer oder mit zwei Affinitäten an ein dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, berechnen sich zwei verschiedene speci Volume:





$CH_3.CHO$		$\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}\!>O$	
C_2	= 22	C_2	= 22
H_4	= 22	H_4	= 22
O	= 12,2	O	= 7,8
	56,2		51,8

Demnach kommt dem Aldehyd die Formel $CH_3.CHO$ und dem Aethylenoxyd die Formel $\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}\!>O$ zu, übereinstimmend mit der auf chemischem Wege ermittelten Constitution dieser Körper.

Andere Werthe für das theoretische specifische Volumen der Elemente schlugen vor:

Buff (*A. Spl.* 4, 155). Er findet das spec. Volumen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome —C:C— (in den ungesättigten Verbindungen) etwas gröfser als 11 für jedes C_1. Für zweiwerthigen Schwefel findet er = 27,8—28,8; für vierwerthigen = 22,6; für sechswerthigen = 12,0.

Ramsay (*B.* 12, 1024): Sauerstoff = 3,49 und 5,65; Schwefel = 10,27 und 12,79 Stickstoff in Cyanverbindungen = 8,3; in Basen der Pyridinreihe ungefähr 4,0 und im Pyrrol = 9,12.

Experimentaluntersuchungen über spec. Volume: Jungfleisch (*J.* 1867, 36), Spec. Volumen des Benzols, seiner Chlorderivate und Chloradditionsprodukte. — Theoretische Betrachtungen über spec. Volume: Mendelejew (*J.* 1858, 29); Tschermak, (*A.* 112, 129 und 114, 25); Persoz (*J.* 1865, 29 und 33); Hinrichs (*J.* 1868, 26); R. Hermann (*J. pr.* [2] 13, 395; 17, 49).

Cohäsion.

Bezeichnet s = das spec. Gewicht und a^2 = den Capillaritäts-Coëfficienten einer Flüssigkeit, so ist die Cohäsion c

$$c = a^2 \cdot s.$$

Das Produkt aus dem Molekulargewicht p und der Cohäsion bezeichnet Mendelejew (*J.* 1860, 6) als Molekularcohäsion ($= p \cdot a^2 \cdot s$).

Die Molekularcohäsion wächst bei homologen Substanzen proportional der Zunahme des Molekulargewichtes. Die Gröfse, um welche die Molekularcohäsion wächst, ist verschieden in verschiedenen homologen Reihen.

Metamere Substanzen zeigen nahezu dieselbe Molekularcohäsion.

Die Zahl, welche die Molekularcohäsion einer Verbindung ausdrückt, ist nicht gleich der Summe der Molekularcohäsionen der Elemente. Die Zunahme des Kohlenstoffes z. B. bedingt bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung dieser Zahl.

Der Capillaritäts-Coëfficient a^2 wird aus der Höhe (h mm) abgeleitet, bis zu welcher der unterste Meniscus in einer Capillarröhre vom Radius (r mm) gehoben wird. Es ist nämlich $h = \frac{3a^4}{3a^2 \cdot r + r^3}$ (Mendelejew).

Wilhelmy (*J.* 1864, 6) bezeichnet als Capillaritäts-Coëfficienten (α) das Gewicht der Flüssigkeit, welche an einem eingetauchten festen Körper für die Längeneinheit der Contactlinie (1 mm) capillar gehoben wird. Dieser Capillaritäts-Coëfficient steht zu jenem von Mendelejew im Verhältniss $\alpha = \frac{a^2 \cdot s}{2}$.

Nach Wilhelmy haben homologe Substanzen gleiche Capillaritäts-Coëfficienten. — Isomere Verbindungen haben nur bei verwandtem chemischen Charakter gleiche Capillaritäts-Coëfficienten.

Oberflächenspannung.

In wässerigen Lösungen von Alkoholen oder Säuren der Fettreihe, mit gleicher Oberflächenspannung, stehen die Volumprocente an Alkohol und Säure in einem constanten Verhältniss, das unabhängig ist von der Gröfse der Spannung (Duclaux, *A. ch.* [5] 13, 100).

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Amagat (*J.* 1877, 70) hat die Zusammendrückbarkeit von Holzgeist, Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzol u. s. w. bestimmt. Es liegen nur die Zahlenwerthe vor; allgemeine Folgerungen sind noch nicht abgeleitet worden.

Volumänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten.

Beobachtungen an Alkohol und Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff u. s. Bussy, Buignet (*J.* 1864, 68).

Transpiration von Flüssigkeiten.

Graham (*A.* 123, 90) bestimmte die Zeit (T), innerhalb welcher Flüssigkeiten, u dem Druck einer Atmosphäre, durch eine Capillarröhre durchfließen, und bezog d Transpirationszeit auf die von Wasser, unter denselben Umständen, als Einheit. fand, dass bei homologen Verbindungen (Alkohole und Säuren der Fettreihe) die Tr piration mit steigendem Moleküle wächst.

Alkohole	CH_4O	T = 0,630	Säuren	$C_2H_4O_2$	T = 1,280
	C_2H_6O	= 1,196		$C_4H_8O_2$	= 1,565
	$C_5H_{12}O$	= 3,649		$C_5H_{10}O_2$	= 2,155

Přibram und Handl (*P.*, *Beibl.* 3, 329) bezeichnen als specifische Zähigkeit den Ausdruck

$$Z = 100 \cdot \frac{t}{t_w},$$

wo t und t_w die Durchflusszeiten eines gleichen Volumens einer Flüssigkeit (t) und Wa (t_w), durch dasselbe Capillarrohr bedeuten. Sie fanden, dass:

1. isomere Ester gleiche Zähigkeit besitzen;
2. der Eintritt von Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (NO_2) an die Stelle Wasserstoff eine Vergrösserung der Zähigkeit bewirkt. Die Vergrößerung beträgt b Chlor am wenigsten, mehr bei Brom und Jod, am meisten bei NO_2;
3. die Zähigkeit von der Lagerung der Atome abhängt. Sie beträgt z. B. bei beiden isomeren Toluolderivaten C_7H_7Cl:

bei $C_6H_4Cl.CH_3$ ist z = 58,5 (bei 15°), — bei $C_6H_5.CH_2Cl$ = 84,7 (bei 15°).

Ausflusscoëfficienten homologer Alkohole: Guerout, *J.* 1875, 34.

Transpiration von Dämpfen (Benzol): Lothar Meyer, *P.*, [2], 7. 497.

Siedepunkt.

Bestimmung des Siedepunktes. Bei Siedepunktsbestimmungen darf die Kugel Thermometers nicht in den siedenden Körper tauchen, sondern nur in den Dampf selben. Befindet sich nicht der ganze Quecksilberfaden des Thermometers im Dampf und dies findet bei Destillationen in Retorten gemeiniglich statt — so wird natürlich Siedepunkt einer Substanz zu niedrig gefunden, weil der aus dem Siedegefäß hera ragende Quecksilberfaden durch umgebende Luft abgekühlt wird. nimmt deshalb die Bestimmung Siedepunktes in langen Siedek chen (Fig. 30) vor, welche es gest ten, den Quecksilberfaden des Th mometers vollständig in den Da des siedenden Körpers einzutauch

Hochsiedende Körper verlan natürlich lange Siedekölbchen daher auch entsprechend viel S stanz. Stehen aber von dieser kleine Mengen zu Gebote, und m man in kleinen Kölbchen destilli so benutzt man abgekürzte Then meter, die über dem Quecksilbe fäß eine Erweiterung haben, und die Theilung gleich mit 100° anf (Zincke, *A.* 161, 95).

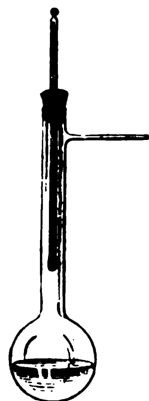


Fig. 30.



Fig. 31.

Um den Fehler, welcher du den aus dem Siedegefäß herausrag den Quecksilberfaden bewirkt w zu eliminiren, kann man eine Correction anbringen, die nach Kopp (*A.* 94, 263) folgender Weise ermittelt wird. An die Mitte des Quecksilberfadens, welcher über d Korke aus dem Siedegefäß herausragt, bringt man die Kugel eines zweiten Thermomet an. Auf den Kork des Siedegefäßes legt man einen Pappschirm um das Hülfsthen meter, vor dem Einflusse der Wärmequelle, zu schützen.

Der corrigirte Siedepunkt ist = T + N(T — t) . 0,000154, wo

T = der direkt abgelesene Siedepunkt ist,

t = die Temperatur des Hülfsthermometers,

N = die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes an bis zu T,

0,000154 = die scheinbare Ausdehnung von Quecksilber in Glas.

Bei hochsiedenden Substanzen fällt der „corrigirte" Siedepunkt niedriger aus, als der ...rch ein ZINCKE'sches Thermometer) direkt beobachtete, wenn der ganze Quecksilber...en sich im Dampfe der kochenden Substanz befindet.

Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so ...n man nach KOPP für je 2,7 mm unter 760 mm 0,1° dem (corrigirten) Siedepunkt ...addiren. Nach LANDOLT (*A. Spl.* 6, 175) erniedrigt sich der Siedepunkt für je ...m unter 760 mm um 0,043° (= 0,116° für 2,7 mm).

Bei gröfserer Abweichung vom normalen Barometerstande ist es angezeigt, bei Siede...ktsbestimmungen, den Druck im Siedegefäfs zu steigern und auf die normale Höhe zu ...gen. Ein dazu geeigneter Apparat ist von BUNTE (*A.* 168, 140) beschrieben worden. ...selbe besteht aus einer Druckflasche von 20 cm Durchmesser und 5—6 l Inhalt, ...he durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist (Fig. 31). In ...eine Oeffnung ist ein kurzes Ableitungsrohr gesteckt, das vermittelst eines dicken Kaut...tschlauches mit einem Chlorcalciumrohr und dann mit der Vorlage communicirt. ...die zweite Oeffnung passt ein anderes Ableitungsrohr, das durch Kautschuk und ...mmschraube verschlossen werden kann. In die dritte Oeffnung ist ein weites Glas...r eingesetzt, das bis auf den Boden der Flasche reicht, 10 cm über dem Stopfen her...ragt und einen Kautschukschlauch trägt, durch den ein 60 cm langes Glasrohr luft...t auf und ab geschoben werden kann. Dieses lange Rohr hat 6 cm von seinem oberen ...e zwei seitlich angeschmolzene Röhren d und e. In die Flasche giefst man Wasser ... bringt das lange Steigrohr in eine solche Höhe, dass die seitlichen Ansätze so viele ...limeter von dem Wasserspiegel der Flasche entfernt sind, als die Höhe einer Wasser...e betragen muss, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt. ...n bläst man durch b Luft durch, bis Wasser aus den seitlichen Ansatzröhren aus...t, und schliefst dann die Klemmschraube bei b. Das Ansatzrohr e wird mit einer ...serleitung verbunden, und während der Destillation fliefst fortwährend Wasser von e ...h d.

LOTHAR MEYER's Druckregulator (*A.* 165, 303) gestattet, den Siedepunkt für jeden ...ck unter einer Atmosphäre zu bestimmen.

STAEDEL und HAHN (*A.* 195, 218 u. *B.* 13, 839) haben einen Apparat construirt, mit ... man Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei jedem beliebigen Druck, Ueber...ck und Unterdruck, vornehmen kann.

Für hochsiedende Körper benutzt man Luftthermometer (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 144; 15, 413; *Bl.* 29, 4). Das von CRAFTS (*A. ch.* [5] 14, 409) beschriebene Luft...mometer ist für chemische Zwecke (Destillationen etc.) besonders geeignet.

Dampftension. Anstatt den Siedepunkt einer Substanz direkt durch Thermometer ...bestimmen, kann man auch die Tension der Dämpfe messen und daraus den Siede...kt berechnen. Ein solches Verfahren erfordert wenig Substanz und giebt genaue Re...tate.

Apparate hierzu von: MAIN, *Fr.* 17, 335; HANDL, PŘIBRAM, *Fr.* 17, 336; JONES, ... 19, 65.

Gesetzmäfsigkeiten bei Siedepunkten. (Bei höherem Druck treten die Regelmäfsig...ten schärfer hervor). (STAEDEL, *B.* 13, 840). 1. Bei homologen Verbindungen steigt ...r Siedepunkt mit zunehmendem Molekulargewicht. Sind die Homologen von ...ger Struktur (d. h. sind die Kohlenstoffatome auf eine gleiche Art unter einander ...unden, so wächst der Siedepunkt um eine constante Gröfse. Diese beträgt ...fähr 19—20° für je CH_2.

Alkohole	Siedep.	Diff.	Säuren	Siedep.	Diff.
CH_4O	66,0		CH_2O_2	99	
C_2H_6O	78,4	12,4	$C_2H_4O_2$	118,1	19,1
C_3H_8O	97,4	19	$C_3H_6O_2$	140,7	22,6
$C_4H_{10}O$	116,9	19,5	$C_4H_8O_2$	162,3	21,6
$C_5H_{12}O$	138	21,1	$C_5H_{10}O_2$	185°	22,7
$C_6H_{14}O$	158	20	$C_6H_{12}O_2$	205°	20
$C_7H_{16}O$	176	18	$C_7H_{14}O_2$	224°	19
$C_8H_{18}O$	192	16	$C_8H_{16}O_2$	237°	13

... den Kohlenwasserst... C_nH_{2n-6} der aromatischen Reihe steigt der Siedepunkt um ...° nur, wenn die Anl...ru... von CH_2 (d. h. die Substitution von H durch CH_3) in der

Seitenkette erfolgt. Geht die Anlagerung von CH_2 im Kern vor sich, so steigt Siedepunkt um je 30° (KOPP, *A. Spl.* 5, 321).

C_6H_6	80,4°		
$C_6H_5.CH_3$	110,3°	$C_6H_5.CH_3$	110,3°
$C_6H_4(CH_3)_2$	137—143°	$C_6H_5.CH_2.CH_3$	134°
$C_6H_3(CH_3)_3$	163—170°	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$	147°
$C_6H_2(CH_3)_4$	193—195°	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	180°

Eine Steigerung des Siedepunktes um eine bestimmte Gröfse für jedes CH_2 ist nu zu einer gewissen Grenze möglich. Die Reihe der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ ist bis zum G $C_{30}H_{60}O_2$ bekannt. Würde der Siedepunkt von der Ameisensäure an regelmäfsig un steigen, so erhält man für die Säure $C_{30}H_{60}O_2$ den theoretischen Siedepunkt 100 + = 651°, eine Temperatur, welche nur sehr wenige organische Substanzen, ohne Zerset vertragen. Die Regelmäfsigkeiten in den Siedepunkten bei homologen Substanzen g natürlich nur so weit die Flüchtigkeit der Substanzen reicht. Der Siedepunkt steigt fortwährend, bis man an eine Grenze gelangt, bei welcher die Substanzen sich gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt verflüchtigen. In der Säure $C_nH_{2n}O_2$ bildet bereits die Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ diese Grenze: die Laurinsäure ist unzersetzt destillirbar.

Untersucht man die Siedepunktsdifferenzen der homologen Reihen genauer, so f man, dass die Differenzen selten constant sind, sondern meistens mit steigendem Ko stoffgehalt abnehmen (SCHORLEMMER, *A.* 161, 281). LINNEMANN (*A.* 162, 41) beobac folgende Siedepunktsdifferenzen:

Säuren		Diff.	Alkyljodüre		Diff.
$C_2H_4O_2$	118,10		C_2H_5J	72,34	
		22,56			29,84
$C_3H_6O_2$	140,66		C_3H_7J	102,18	
		21,66			27,63
$C_4H_8O_2$	162,32		C_4H_9J	129,81	

In einigen Reihen nahm die Siedepunktsdifferenz (wenigstens bei den Anfangsgliedern

Alkohole			Aethylester		
C_2H_6O	78,53		$C_2H_5.C_2H_3O_2$	77,00	
		18,88			21,80
C_3H_8O	97,41		$C_2H_5.C_3H_5O_2$	98,80	
		19,47			22,26
$C_4H_{10}O$	116,88		$C_2H_5.C_4H_7O_2$	121,06	

Für die normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (d. h. solche, in denen jedes Ko stoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist) hat GOLD (*Ж.* 11, 154) eine allgemeine Formel berechnet, welche den Siedepunkt eines jeden Gl der Reihe liefert. Der (theoretische) Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n+}

$$= \frac{n-1}{n} \cdot 380 + (n-1) \cdot 19 - 340{,}9.$$

	Berechneter Siedep.	Beobachter Siedep.		Berechneter Siedep.	Beobachter Siedep.
CH_4	— 340,9°	—	C_5H_{12}	39 °	39°
C_2H_6	— 131,9°	—	C_6H_{14}	70,6°	70°
C_3H_8	— 49,6°	—	C_7H_{16}	98,6°	99°
C_4H_{10}	+ 1°	+ 1	C_8H_{18}	122,4°	124°

2. Isomere Körper haben verschiedene Siedepunkte. Je mehr Kohlen atome unter einander gebunden sind, um so niedriger ist der Siedepunkt:

C_5H_{12}:
1. $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ 37°
2. $\frac{CH_3}{CH_3}\rangle CH.CH_2.CH_3$ 30°
3. $C(CH_3)_4$ 9,5°

$C_5H_{10}O_2$:
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$
$(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$
$\frac{CH_3}{CH_3.CH_2}\rangle CH.CO_2H$
$(CH_3)_3.C.CO_2H$

Im ersten Kohlenwasserstoff C_5H_{12} ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei an Kohlenstoffatomen verbunden, im zweiten C_5H_{12} ist ein Kohlenstoffatom mit drei dritten C_5H_{12} mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.

Bei sauerstoffhaltigen isomeren Körpern, von gleicher Lagerung der Kohlenstoffa ist der Siedepunkt um so niedriger, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte der Atom rückt (NAUMANN, *B.* 7, 206).

$C_5H_{12}O$:
$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2(OH)$ 128 —132°
$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_3$ 104 —108°
$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_3$ 98,5—102°

3. Bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod steigt der S punkt erheblich, für das erste eingetretene Chloratom meist um etwa 60°, dann n aber die Siedepunktsdifferenz rasch ab (HENRY, *B.* 6, 734).

H_3Cl	$-20°$	$CH_3.CO_2H$	118°	$C_6H_5.CH_3$	111°
H_2Cl_2	$+40°$	$CH_2Cl.CO_2H$	185°	$C_6H_5.CH_2Cl$	176°
HCl_3	60°	$CHCl_2.CO_2H$	195°	$C_6H_5.CHCl_2$	208°
Cl_4	75°	$CCl_3.CO_2H$	195—200°	$C_6H_5.CCl_3$	214°

sehr auffallende Ausnahme bilden die Chlorderivate des Acetonitrils: bei den letzten vaten **fällt** der Siedepunkt (HENRY):

$CH_3.CN$	81— 82°
$CH_2Cl.CN$	123—124°
$CHCl_2.CN$	112—113°
$CCl_3.CN$	83— 84°

someren Chlorderivaten von analoger Lagerung der Kohlenstoffatome ist der Siedet um so niedriger, je näher die Chloratome an einander gelagert sind.

$CH_3.CH_2.CHCl_2$	85—87°
$CH_3.CCl_2.CH_3$	69,7°
$CH_3.CHCl.CH_2Cl$	96,8°
$CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$	119°.

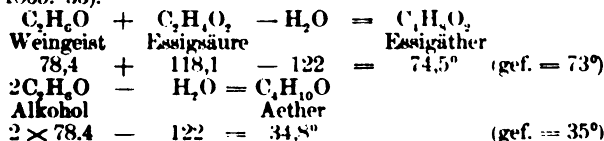
den beiden isomeren Chloriden $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und $CH_3.CCl_2.CH_3$ siedet dasjenige niedrigsten, in welchem die Chloratome am meisten nach der Mitte der Atomkette kt erscheinen (ganz wie bei den sauerstoffhaltigen Isomeren, s. oben).

Was für das Chlor gilt, trifft natürlich auch beim Brom und Jod zu und gilt auch ie Vertretung von Wasserstoff durch einwerthige Gruppen. Es ist nur eine weitere itigung dieser Gesetzmäßsigkeit, wenn in der aromatischen Reihe die **Orthoderivate** benachbarter Lagerung der den Wasserstoff im Benzol vertretenden Elemente oder gruppen) sich durch ihre gröſsere Flüchtigkeit von den isomeren **Paraderivaten** rscheiden. (In letzteren liegen die substituirenden Elemente oder Gruppen am sten auseinander.)

Die Haloïdderivate des Aethans C_2H_6 und Aethylens C_2H_4, mit gleicher Lagerung Haloïds, zeigen eine constante Siedepunktsdifferenz von 30° für die Chlorderivate, für die Brom- oder Chlorbromderivate und 16° für die Jodderivate (SABANEJEW, 12. 48).

		Diff.			Diff.
$CH_3.CH_2Cl$	12°	30°	C_2H_5Br	39°	23°
$CH_2:CHCl$	$-18°$		C_2H_3Br	16°	
$CH_2Cl.CH_2Cl$	85°	30°	$CH_3.CHBr_2$	111°	23°
$CHCl:CHCl$	55°		$CH_2:CBr_2$	88°	
$CH_2Cl.CHCl_2$	115°	28°	$CH_2Br.CHBr_2$	186°	23°
$CHCl:CCl_2$	87°		$CHBr:CBr_2$	163°	
$CHCl_2.CHCl_2$	147°	30°	$CH_3.CHBrCl$	85°	23°
$CCl_2:CCl_2$	117°		$CH_2:CBrCl$	62°	

4. In vielen Fällen läſst sich der Siedepunkt einer Verbindung aus den Siedepunkten Componenten berechnen. Geschieht die Vereinigung zweier Körper unter Wasserritt, so ist für das austretende Wassermolekül 122° (und nicht 100) in Abzug zu en (PERSOZ, *J.* 1865. 33).



C_2H_6O + $C_2H_4O_2$ — H_2O = $C_4H_8O_2$
Weingeist Essigsäure Essigäther
78,4 + 118,1 — 122 = 74,5° (gef. = 73°)

$2C_2H_6O$ — H_2O = $C_4H_{10}O$
Alkohol Aether
2 × 78.4 — 122 = 34,8° (gef. = 35°).

Fraktionirte Destillation. Unterwirft man ein homogenes Gemisch von Flüssigkeiten Destillation aus einer Retorte, so gelingt es nur sehr allmählich, eine Trennung der per von verschiedenem Siedepunkte zu bewirken. Destillirt man z. B. das rohe ol des Steinkohlentheers (ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe C_6H_6 — Siedep. 80°, $_8$ — Siedep. 110°; C_8H_{10} — Siedep. 140°; C_9H_{12} — Siedep. 170°), so steigt der Siedet nicht etwa von 80° gleich auf 110° und dann wieder auf 140° etc., sondern das mometer steigt fortwährend und gleichmäſsig. Drückt man den Gang der Destilla- (die von 10° zu 10° überdestillirten Antheile) graphisch aus (auf der X-Axe etwa die epunkte, auf der Y-Axe die Mengen der überdestillirten Antheile), so erhält man als ve eine gerade Linie. Erst durch eine oft wiederholte **fraktionirte Destillation** mein sich grössere Antheile bei den charakteristischen Siedepunkten.

Das Fraktioniren führt man in der Weise aus, dass man — je nach der Menge tanz — die von 5 zu 5° oder von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt auf. Für Steinkohlen-Benzol würde man daher z. B. die Antheile von 80—90°, 90—100°,

100—110°, 110—120 etc. haben. Dieselben werden zu Anfang ziemlich gleich sei beginnt die zweite Destillation: man giefst die Portion von 80—90° in die Retc fängt wiederum auf, was bei 80—90° übergeht. Weil der Antheil von 80—90° au (Siedep.: 80°) und Toluol (Siedep.: 110°) besteht, so bleibt natürlich bei der z Destillation, wenn der Siedepunkt auf 90° gestiegen, noch Flüssigkeit im Siedegefäfs Zu diesem Rückstand giefst man die Portion 90—100°. Weil diese schon siedendes Benzol enthält, wird sie nun unter 90° zu destilliren anfangen. Was u übergeht, fängt man im ersten Sammelgefäfs (80—90°) auf. Dann folgt die 90—100°; bei 100° unterbricht man die Destillation und giefst zum Rückstanc Antheil, der das erste Mal bei 100—110° überging etc. Dieses „Fraktioniren" oft wiederholt, bis sich gröfsere Flüssigkeitsmengen bei bestimmten Temperaturint ansammeln. Dann destillirt man in engeren Grenzen (von 5 zu 5°, von 2 zu 2° o 1 zu 1°), bis die in einem bestimmten Temperaturintervall übergehenden Anthe nicht mehr verändern.

Der Weg, welchen die gemischten Dämpfe in einer Retorte zurücklegen, kurz, und es wird daher immer ein sehr erheblicher Antheil des höher siedenden mit den Dämpfen des niedriger siedenden fortgerissen. Daraus erklärt sich, wa Fraktioniren aus Retorten so sehr langsam erfolgt. Um schneller zum Ziele zu g empfahl WÜRTZ (*A.* 93, 108) die Destillation in Kolben vorzunehmen und auf d eine mit zwei Kugeln versehene Röhre aufzusetzen, an welche eine seitliche Entwicl röhre angelöthet ist. In den Kugeln condensirt sich die weniger flüchtige Subst fliefst in den Kolben zurück. Eine sehr wesentliche Verbesserung an den WÜR Siederöhren brachte LINNEMANN (*A.* 160, 195) dadurch an, dass er in die Röhre z den Kugeln Stücke von Platindrahtnetz übereinander einführte. In diesen Platinr condensiren sich die schwerer flüchtigen Antheile und bewirken eine förmliche F der Dämpfe. Das LINNEMANN'sche Siederohr wirkt ganz wie die Colonnen-Appa der Spiritus-Rectification.

Der einzige Uebelstand an den LINNEMANN'schen Röhren war, dass die s flüchtigen Antheile nicht rasch genug in das Siedegefäfs zurückfliefsen konnten u auf den Platinnetzen ansammelten. Von Zeit zu Zeit musste daher die Destillatio brochen werden, um das Condensirte zurückfliefsen zu lassen. Durch Anbringu seitlichen Abflussrohres beseitigte GLINSKY (*Ж.* 6, 312) diesen Uebelstand. In dem rohr ist ein capillar ausgezogenes Röhrchen eingeschmolzen (Fig. 32).


Fig. 32.

Für Flüssigkeiten, die unter 150° sieden, ist das G sche Siederohr 40—50 cm lang und 1,2—2 cm breit. hält 5—6 Platinnäpfchen, und die capillare Oeffnung tenrohr hat $^1/_2$—1 mm im Durchmesser. — Für hö dende Körper ist die Röhre entsprechend kleiner.

Die GLINSKY'schen Siederöhren sind zur frakt Destillation vorzüglich geeignet und kürzen das Gesc Fraktionirens ganz bedeutend ab.

Nach dem gleichen Princip wie die GLINSKY'sche röhren sind auch jene von HENNINGER und LE BEL (*B.* construirt.

Für Arbeiten in gröfserem Mafsstabe eignet sich parat von WARREN (*A. Spl.* 4, 52). In demselben g die Dämpfe aus dem Siedegefäfs zunächst in ein Scl rohr, das sich in einem Kühlgefäfs befindet, und dann den Kühler und in die Vorlage. Im Schlangenrohr con sich die höher siedenden Dämpfe und fliefsen in da gefäfs zurück. Das Kühlfass wird mit Wasser oder füllt und kann auf beliebige Temperaturen erhitzt Man hat es dadurch in seiner Gewalt, durch das Kü nur Dämpfe von einer bestimmten Flüchtigkeit dur zu lassen.

Damit die condensirten Dämpfe aus dem Schlan bequem in das Siedegefäfs zurückfliefsen können, en PIERRE und PUCHOT (*A.* 163, 255), die Verbindu zwischen Schlangenrohr und Siedegefäfs in zwei A theilen: der obere weitere Ast dient für den Dampf, de engere für die rückfliefsende Flüssigkeit.

Um das beim Sieden lästige Stofsen zu vermeider man nach H. MÜLLER (*J.* 1869, 67) etwas Natriumamalgam oder (für saure keiten) Natriumzinn in das Siedegefäfs. Auch kann man während der Destillatio

durch ein bis auf den Boden des Siedegefäfses reichendes, capillar ausgezogenes Rohr Gase (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) einleiten. — BUTLEROW empfiehlt gepulverten Talk in das Siedegefäfs zu streuen.

Theorie der fraktionirten Destillation: DOSSIOS, *Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft*, 13, (1867); WANKLYN, *J.* 1873, 31.

Unterwirft man ein Gemenge zweier Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mit einander mischbar sind, der Destillation, so ist das Verhältniss, in welchem die Gemengtheile destilliren, nicht allein von ihrem Gewichtsverhältniss in der Mischung und von der Tension ihres Dampfes bei dem Siedepunkte derselben abhängig, sondern auch von der Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und der Dampfdichte der einzelnen Bestandtheile (WANKLYN, *A.* 128, 328; BERTHELOT, *A.* 128, 321). Werden gleiche Gewichtsmengen zweier Substanzen destillirt, so wird die übergehende Menge für jeden Bestandtheil gefunden durch Multiplikation der Tension seines Dampfes, bei dem Siedepunkte der Mischung, mit der Dampfdichte. Daher kann es kommen, dass bei der Destillation zweier verschieden flüchtiger Substanzen die weniger flüchtige Substanz rascher überdestillirt, als die flüchtigere. Aus einem Gemisch gleicher Gewichte Holzgeist (Siedep.: 66°) und Jodäthyl (Siedep.: 72°) wird ein Destillat erhalten, in welchem anderthalbmal mehr Jodäthyl als Holzgeist enthalten ist (WANKLYN). Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedep.: 48°) und 9 Thln. Alkohol (Siedep.: 78°) verhält sich wie ein homogenes Gemisch: es siedet constant bei 43—44° und behält bei der Destillation die gleiche Zusammensetzung.

Hierher gehören noch folgende Thatsachen: 1. Aus einem nahezu absoluten Alkohole geht bei der Destillation zunächst ein Theil des weniger flüchtigen Wassers über (SOUBEIRAN, *A.* 30, 360).

2. Aus einem Gemisch von Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, in welchem Letzteres nicht sehr vorwiegt, destillirt zuerst das am schwersten flüchtige Triäthylamin über.

Aus der Thatsache, dass die Dampfdichte des Wassers klein, jene vieler hochsiedenden ätherischen Oele und festen Körper (Naphtalin u. a.) sehr hoch ist, erklärt sich auch die bekannte Erscheinung, dass ätherische Oele, Naphtalin etc. sich leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigen.

Ein Gemisch aquivalenter Mengen Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ (Siedep.: 131,6°) und Propylenbromid $C_3H_6Br_2$ (Siedep.: 141,6°) siedet constant bei 134° und lässt sich nicht durch Destillation trennen (BAUER, *A. Spl.* 1, 250).

Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt bei der Destillation einen Siedepunkt, der niedriger ist als jener der flüchtigeren Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff CS_2 (Siedep.: 47°) und Wasser siedet bei 43° (KUNDT, *J.* 1870, 49). Ein Gemenge von Wasser und Isoamylalkohol (Siedep.: 135°) siedet constant bei 96°, geht aber im beständigen Verhältniss von 2 Vol. Wasser auf 3 Vol. Isoamylalkohol über (PIERRE u. PUCHOT, *J.* 1871, 39). Ein Gemenge von Wasser und Isobutyljodid (Siedep.: 120°) siedet constant bei 96° und liefert ein Destillat, in welchem sich jederzeit auf 2 Vol. Wasser 79 Vol. Isobutyljodid finden (PIERRE, *J.* 1872, 38). Das Gemenge von Wasser und Isobutylalkohol siedet bei 90,5°, und im Destillate befinden sich auf 1 Vol. Wasser 7 Vol. Isobutylalkohol. Wasser und Normalbutylalkohol sieden bei 93° und liefern ein Destillat mit 2 Vol. Butylalkohol auf 1 Vol. Wasser (FITZ, *B.* 11, 42).

Beseitigung des unregelmäfsigen Siedens übereinander geschichteter Flüssigkeiten: KONOWALOW, *J.* 1878, 37.

NAUMANN hat ähnliche Beobachtungen auf eine gröfsere Zahl von Verbindungen ausgedehnt (Wasser einerseits — Chlorkohlenstoff CCl_4, Naphtalin, Nitrobenzol, Bromäthyl, Benzoësäure-Aether) und gefunden, dass allgemein der constante Siedepunkt des Gemisches niedriger liegt als jener des flüchtigsten Bestandtheiles, und dass das Mengenverhältniss der überdestillirenden Bestandtheile ein constantes ist (*B.* 10, 1421, 1819, 2014). Dieses Mengenverhältniss ist gleich dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Bestandtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur (NAUMANN, *B.* 10, 2099).

Bezeichnet g das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats, m sein Molekulargewicht und p seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstande b; ferner G das Gewicht des anderen Bestandtheiles im Destillat, M sein Molekulargewicht und P seine Dampfspannung bei t° und b mm, so ist

$$\frac{p}{P} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}}.$$

Ist das Molekulargewicht (m) des einen Körpers bekannt, so lässt sich das Molekulargewicht M des anderen Körpers berechnen. Es ist

$$M = \frac{m \cdot G \cdot p}{g \cdot P}.$$

Es ist also möglich, durch eine bloſse Destillation, das Molekulargewicht viel festzustellen. Am bequemsten ist es, die Destillation durch eingeleiteten Wa zu bewirken; dann ist m = 18. Man bestimmt die Gewichte der beiden überd Körper und notirt die Temperatur der übergehenden Dämpfe, sowie den Barom

Beispiel. Bei der Destillation von Naphtalin im Dampfstrome gingen bei 9 und 733 mm (corr.) über: 49,4 g Wasser und 8,9 g Naphtalin. Da P = b — p i man: Tension des Wasserdampfes bei 98,2° = 712,4 mm; also Tension des N dampfes = 733 — 712,4 = 20,6 mm. Das Molekulargewicht des Naphtalins ist

$$M = \frac{18 \cdot 8,9 \cdot 712,4}{49,4 \cdot 20,6} = 113 \quad (\text{ber.} = 128).$$

Die wässerigen Lösungen der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ folgen bei der Destilla Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{a + e}$, wo a und e die Volume von Alkohol und Wasser in c hitzenden Flüssigkeit, α und ε die gleichen Volume in dem Destillat bezeichn LAUX, *J.* 1878, 38). m wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. — Für säure und Essigsäure gilt die Formel $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{e}$. In verdünnten und con Lösungen finden Abweichungen vom Gesetz statt.

Dampftensionen homologer Verbindungen. LANDOLT (*A. Spl.* 6, 139) besti Dampftension der homologen Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Aus seinem Versuchen folgert MANN (*J.* 1877, 58), dass, wenn man von Temperaturen ausgeht, die gleichen Spa angehören, die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckdifferenzen entspre arithmetische Reihe bilden, in der Weise, dass die Siedepunktsdifferenz mit den bei welchem die Siedepunkte bestimmt werden, wächst.

Dampftension halogensubstituirter Aethane: STAEDEL, *B.* 13, 839.

Schmelzpunkt.

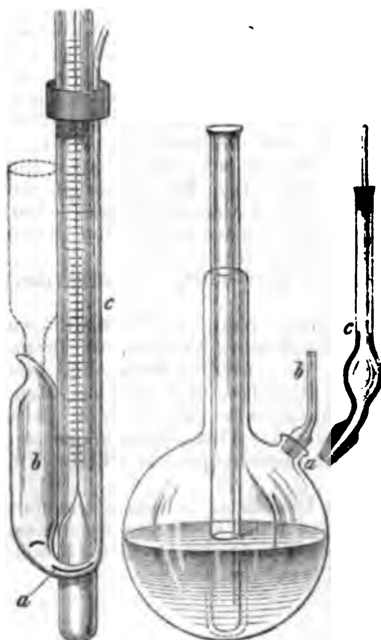


Fig. 33. Fig. 34.

Bestimmung des Schmelzpunktes. eine Glasröhre fadenförmig aus und sau schmolzene Substanz in das ausgezog ein. Bei hochschmelzenden Substanzen rasch Erstarren ein, und man führt dar mäſsiger die Substanz in den weiteren Röhre ein, und bewirkt durch Klop Schmelzen, dass die Substanz in das au Ende der Röhre gelangt. Die ausgezoge wird nun zugeschmolzen und die Sub einem mit Wasser oder Paraffin gefüllte gläschen, in welches ein Thermometer t hitzt, bis Schmelzung eintritt.

Zuweilen erstarrt die in das Capilla geschmolzene Substanz nur sehr langsa berührt man den flüssigen Faden der mit einem Platindraht, der vorher in Substanz eingetaucht gewesen ist. Statt raden Substanzrohres benutzt PICCARD (ein U-förmig gebogenes Rohr. In den Schenkel desselben bringt er die Subs schmilzt diese, so dass sie die capillare schlieſst (bei a — Fig. 33). Dann wird d Schenkel abgeschmolzen und die Substa Die in b eingeschmolzene Luft treibt im des Schmelzens die Substanz mit Gewal (Das capillare Rohr c bleibt oben offen sich die geschmolzene Substanz beim stark contrahiren, und Luft von c nach b so giebt man in b zur Substanz einen Quecksilber.

Für hochschmelzende Körper empfehlen ANSCHÜTZ und SCHULTZ (*B.* 10, 1 mit der Substanz gefüllte Capillarrohr in ein Probeglas zu bringen, welche

n eingelöthet ist (Fig. 34). Das Kölbchen wird mit Schwefelsäure gefüllt, und auf len des Probeglases etwas Asbest gelegt. Das Thermometer kommt in das Probeglas. ollendetem Gebrauche verschliefst man das Kölbchen durch ein Chlorcalciumrohr c. KOPP (*B.* 5, 645) bringt die zu schmelzende Substanz direkt auf, in einem Becher- befindliches, Quecksilber und bedeckt sie mit einem Trichterchen.

wz (*Fr.* 11, 211) taucht einen Platindraht in die geschmolzene Substanz und bringt mit Substanz überzogenen, Draht in ein Quecksilberbad. Der Draht ist mit dem eines galvanischen Elementes verbunden, während der andere Pol mit dem Queck- erbunden ist. Andererseits stehen Draht und Quecksilber mit einer Läutglocke indung. Man erhitzt das Quecksilber und beobachtet seine Temperatur durch ein elbe gesetztes Thermometer. Sobald die Substanz schmilzt, wird die galvanische hergestellt und ertönt die Glocke. — WOLFF (*Fr.* 15, 472) erhielt sehr überein- nde Resultate mit dem Apparate von LÖWE, unter Anwendung eines bogenförmig en dünnen Platindrahtes.

stimmung des Schmelzpunktes von sehr niedrig schmelzenden Kör- GAUTHIER, *A. ch.* [4] 17, 173.

Schmelzpunkt der Fette. Der Werth von Fettwaaren (Stearin, Paraffin, Talg etc.) hr oft durch den Schmelzpunkt bedingt. Die käuflichen festen Fette sind meist ge und zeigen einen sehr unregelmäfsigen Schmelzpunkt. RÜDORFF räth deshalb, en Schmelzpunkt, sondern den Erstarrungspunkt zu bestimmen (*J.* 1870, 49; 1872, IMMEL, *J.* 1871, 25). — Schmelzpunktsbestimmung bei Fetten: REDWOOD, *Fr.* 17, 510.

i Körpern, die sich wie salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ beim Schmelzen zum ersetzen ($C_{10}H_{16}.HCl$ verliert dabei HCl), bestimmte RIBAN (*Bl.* 24, 14) den zpunkt dadurch, dass er die Substanz in ein geschlossenes und mit Salzsäuregas s Röhrchen einschloss.

gelmäfsigkeiten bei Schmelzpunkten. 1. Bei homologen Gliedern von gleicher Struktur r Lagerung der Kohlenstoffatome) steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt. eder mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen haben den niedrigeren Schmelz- BAEYER, *B.* 10, 1286).

Normale Säuren	Schmelzpunkt	Normale Säuren	Schmelzpunkt
CH_2O_2	2°	$C_4H_6O_4$	180°
$C_2H_4O_2$	17	$C_5H_8O_4$	97
$C_3H_6O_2$	bei — 21° flüssig	$C_6H_{10}O_4$	148
$C_4H_8O_2$	0	$C_7H_{12}O_4$	103
$C_5H_{10}O_2$	bei — 16° flüssig	$C_8H_{14}O_4$	140
$C_6H_{12}O_2$	— 2	$C_9H_{16}O_4$	106
$C_7H_{14}O_2$	— 10,5	$C_{10}H_{18}O_4$	127
$C_8H_{16}O_2$	+ 16	$C_{11}H_{20}O_4$	108
$C_9H_{18}O_2$	+ 12		
$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30		
$C_{14}H_{28}O_2$	+ 62		
$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59,9		
$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69,2		

Bei isomeren Körpern steigt der Schmelzpunkt je mehr Methylgruppen (CH_3) im il enthalten sind (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 340).

Säuren $C_5H_8O_4$.

	Schmelzpunkt
$CH_2 \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$	97,5°
$CH_3.CH \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$	112
$CH_3.CH_2.CH.(CO_2H)_2$	111,5
$(CH_3)_2.C(CO_2H)_2$	170

ie obigen Regelmäfsigkeiten sind bis jetzt nur an den aufgeführten Beispielen nach- en.

) Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Para- s den höchsten Schmelzpunkt.

	Para	Meta	Ortho
$C_6H_4Br_2$	89°	bei — 26° flüssig	— 1°
$C_6H_4(NO_2)_2$	171—172	87	117,9
$C_6H_4Br.NH_2$	63	18	31
$C_6H_4Cl.OH$	37	28	7
$C_6H_4(NO_2).CO_2H$	238	141	147

Schmelzpunkte der Azoderivate: SCHMIDT, SCHULTZ, *B.* 12, 486; — Schmelzpun der Amide von substituirten Benzolsulfonsäuren: LENZ, *B.* 12, 582.

Im Allgemeinen sind bisher Regelmäfsigkeiten bei Schmelzpunkten nicht so häu und allgemein beobachtet worden, wie bei Siedepunkten. Dafür giebt die Bestimmu des Schmelzpunktes, wozu nur sehr wenig Substanz erforderlich, ein höchst empfindlic Mittel ab, um die Reinheit von Substanzen zu prüfen. Durch die Gegenwart ga geringer Quantitäten von Beimengungen wird der Schmelzpunkt erhebli erniedrigt. Namentlich in der aromatischen Reihe findet diese Erscheinung ganz all mein statt. Sie wurde zuerst an der Benzoësäure nachgewiesen (FITTIG, *A.* 120, 2 BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 318). Es genügt, die Benzoësäure mit so wenig Chl benzoësäure, Nitrobenzoësäure etc. zu versetzen, dass diese Beimengungen durch Elementar-Analyse kaum nachzuweisen sind, um den Schmelzpunkt der Benzoësäure mehrere Grade zu erniedrigen. — Eine sehr auffallende Erniedrigung des Schmelzpunk zeigt ein Gemisch gleicher Theile p Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 210°) und m Oxybenz säure (Schmelzp.: 200°): dasselbe schmilzt bei 143—152° (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 10

Ausdehnung homologer Flüssigkeiten.

Kennt man für eine Flüssigkeit die Dichte bei 0° (D_0) und die Ausdehnung derselb [$V_t = 1 + (at + bt^2 + ct^3 + \cdot\cdot) V_0$], so ist der Ausdehnungscoëfficient bei der Temperatur

$$\beta_t = -D_0 \cdot \frac{(a + 2bt + 3ct^2 + \cdot\cdot)}{(1 + at + bt^2 + ct^3 + \cdot\cdot)^2}.$$

Bei geringer Gröfse von t wird annähernd

$$\beta_t = -D_0 [a + 2(b - a^2)t + 3(c + a^3 - 2ab)t^2] \cdots$$

Oder kennt man die Dichten D_1 und D_2 bei den Temperaturen t_1 und t_2, so ist der Au dehnungscoëfficient bei der Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$:

$$\beta_{\frac{t_1+t_2}{2}} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2}.$$

Nach obigen Formeln berechnete MENDELEJEW (*A.* 114, 165) die Ausdehnungscoë cienten und fand, dass in homologen Reihen mit zunehmendem Molekula gewicht der Ausdehnungscoëfficient abnimmt.

Säuren (bei 20°)		Alkohole (bei 20°)		Jodüre (bei 0°)	
CH_2O_2	$\beta_{20} = -0{,}001\,204$	CH_4O	$\beta_{20} = -0{,}000\,923$	CH_3J	$\beta_0 = -0{,}002\,6$
$C_2H_4O_2$	$= -0{,}001\,110$	C_2H_6O	$= -0{,}000\,842$	C_2H_5J	$= -0{,}002\,2$
$C_3H_6O_2$	$= -0{,}001\,087$	$C_5H_{12}O$	$= -0{,}000\,802$	$C_5H_{11}J$	$= -0{,}001\,4$
$C_4H_8O_2$	$= -0{,}001\,019$				
$C_5H_{10}O_2$	$= -0{,}000\,978$				

In homologen Reihen sind die Produkte aus Ausdehnungscoëfficient und Siedepun (vom absoluten Nullpunkt an gezählt) Multipla von Constanten (WIEBE, *B.* 12, 1763).

	Mittlere Ausdehnung pro 1°	Siedepunkt vom absol. Nullpunkt an	Produkte	
Holzgeist CH_4O	0,05000	341,3	17,06	$= 8{,}5 \times 2$
Weingeist C_2H_6O	0,07143	353,3	25,26	$= 8{,}5 \times 3$
Fuselöl $C_5H_{12}O$	0,12500	406,8	50,8	$= 8{,}5 \times 6$
Ameisensäure CH_2O_2	0,04326	375	15,6	$= 5{,}2 \times 3$
Essigsäure $C_2H_4O_2$	0,06828	392,3	26,2	$= 5{,}2 \times 5$
Buttersäure $C_4H_8O_2$	0,10235	421	46,8	$= 5{,}2 \times 9$

Bei den Alkoholen wird die Constante (8,5) mit der halben Anzahl der im Molek enthaltenen Wasserstoffatome multiplicirt, bei den Säuren mit der um 1 vermehrt Anzahl der Wasserstoffatome.

Erstarrungswärme.

Ist die latente Wärme des Wassers bei 0° = 79,25 Cal. (REGNAULT), so ist die Erst rungswärme der

Ameisensäure bei + 7,5° = 57,38 Cal.
Essigsäure bei + 16,5° = 43,66 „

oder: ein Molekül Ameisensäure (46) entwickelt beim Erstarren 2639 Cal.
„ „ Essigsäure (60) „ „ „ 2618 „

(PETERSSON, *B.* 12, 1719).

Specifische Wärme.

Als Molekularwärme eines Körpers bezeichnet man das Produkt aus Molekular-[gewi]cht und specifischer Wärme. Es ist diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um [1] Molekül eines Körpers um 1° zu erwärmen.

Für viele feste Körper lässt sich die Molekularwärme berechnen, wenn die Mole-[kular]wärme von C = 1,8; H = 2,3; O = 3,8; S = 5,4 und die der übrigen Elemente = 6,4 [gesetz]t wird (KOPP, *A. Spl.* 3, 329).

	Molekulargew.	Molekularwärme (ber.)	Spec. Wärme berechnet	Spec. Wärme gefunden
[Naph]talin $C_{10}H_8$	128	36,4	0,284	0,310
[Rohrzu]cker $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	116,2	0,340	0,301
[Blutla]ugensalz $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$	422,4	107,0	0,253	0,280
[Weinstei]nsäure $C_4H_6O_6 + H_2O$	168	53,6	0,319	0,319

[B]ei homologen Körpern steigt die Molekularwärme regelmäfsig:

	Molekulargewicht	Spec. Wärme gleicher Gewichte	Molekularwärme	Diff.
CH_4O	32	0,645	20,64	7,65
C_2H_6O	46	0,615	28,29	3 × 7,13
$C_5H_{12}O$	88	0,564	49,63	
CH_2O_2	46	0,536	24,65	5,89
$C_2H_4O_2$	60	0,509	30,54	2 × 6,86
$C_4H_8O_2$	88	0,503	44,26	

[D]ie obigen Bestimmungen rühren von KOPP her (*A.* 68, 179).

[N]ach BERTHELOT (*J.* 1856, 45) lässt sich die Molekularwärme einer Verbindung aus [ih]rer Componenten berechnen.

Molekularwärme des Weingeistes	C_2H_6O	=	28,29
„ der Essigsäure	$C_2H_4O_2$	=	30,54
			58,83
„ des Wassers	H_2O	=	18,00
			40,83 (ber.)
„ des Essigäthers	$C_4H_8O_2$	=	43,65 (gef.: KOPP).

[Mol]ekularwärme von 2 Molek. Alkohol	($2\ C_2H_6O = 2 \times 28,29$) =	56,58
„ „ 1 „ Wasser H_2O		− 18
		38,58
„ „ 1 „ Aether $(C_2H_5)_2O$		37,22 (gef.: KOPP).

Wärmeabsorptionsvermögen von Flüssigkeiten: AYMONNET, *Bl.* 26, 535.

[Wärm]ecapacität der Mischungen von Holzgeist und Wasser: LECHER, *J.* 1878, 72.

Lösungswärme.

Beim Mischen zweier Flüssigkeiten, die sich in jedem Verhältniss lösen und keine [Reak]tion auf einander äufsern, tritt Wärmeabsorption ein (Experimentaluntersuchungen [von] BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 62). — Beim Mischen von Weingeist mit seinen Homologen [wird] um so mehr Wärme absorbirt, je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist. Bei [me]hratomigen Alkoholen ist die Wärmeabsorption bedeutender als bei den einatomigen [DUPRÉ], *J.* 1864, 67).

Beim Mischen von Alkoholen mit Wasser wird Wärme frei, und zwar mehr bei Holz-[geis]t CH_4O als bei Weingeist (FAVRE; vgl. *J.* 1860, 35).

Wärmeentwickelung beim Lösen von Chloral in Wasser: BERTHELOT, *J.* 1877, 124.

Neutralisationswärme (Wärmetönung).

Bei der Bildung der Kaliumsalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ findet folgende Wärmeent-[wic]kelung statt (BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 70):

ein Molek.	Ameisensäure	CH_2O_2	entwickelt	13300	Calor.
„ „	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	„	13400	„
„ „	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	„	14300	„
„ „	Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	„	14300	„
„ „	Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	„	14450	„
„ „	Trimethylessigsäure	$C_5H_{10}O_2$	„	13900	„

Neutralisationswärme der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ durch NH_3, Natron, Baryt: BERTHE *J.* 1875, 70.

Neutralisationswärme der Citronensäure: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 68.

Bei der Neutralisation durch Natron entwickelt (wenn alles gelöst bleibt):

ein Mol. Chloressigsäure	14398 Calor.	ein Mol. Phenol	7400 C
„ „ Trichloressigsäure	14056 „	„ „ m-Chlorphenol	7820
„ „ Amidoessigsäure	2868 „	„ „ m-Dichlorphenol	9064
„ „ Amidopropionsäure	2467 „	„ „ o-Nitrophenol	9337
„ „ Benzoësäure	13500 „	„ „ p-Nitrophenol	8890
„ „ m-Nitrobenzoësäure	12804 „	„ „ Trinitrophenol	13800
„ „ m-Amidobenzoësäure	9270 „		

bei der Neutralisation durch Salzsäure entwickelt:

ein Mol. Anilin C_6H_7N	7442 Calor.		
„ „ o-Chloranilin	6274 „	ein Mol. Amidoessigsäure	967 C
„ „ m-Chloranilin	6606 „	„ „ Alanin	896
„ „ p-Chloranilin	7179 „	„ „ m-Amidobenzoësäure	2753
„ „ p-Nitroanilin	1811 „		
„ „ p-Toluidin C_7H_9N	7442 „		

(LUGININ, *A. ch.* [5] 16, 250).

Beim Neutralisiren von nicht flüchtigen Basen, wie Triäthylsulfinhy $S(C_2H_5)_3(OH)$ und Tetramethyliumhydrat $N(CH_3)_4.OH$ mit Säuren wird ebenso Wärme entwickelt, wie beim Neutralisiren der äquivalenten Menge eines festen Al Flüchtige Basen der Fettreihe (wie Triäthylamin) entwickeln ebenso viel Wärme das Ammoniak (THOMSEN, *J. pr.* [2] 13, 246).

		mit H_2SO_4	HCl
ein Mol. Kali	entwickelt beim Neutralisiren „	15645	13750 C
„ „ Triäthylsulfinhydrat	„ „ „ „	15350	13720
„ „ Tetramethyliumhydrat	„ „ „ „	15505	13750
„ „ Ammoniak	„ „ „ „	14075	12270
„ „ Triäthylamin	„ „ „ „	14170	12520

Isomere Säuren (Buttersäure und Isobuttersäure — Isovaleriansäure und Trimet essigsäure, — Isäthionsäure und Aethylschwefelsäure) entwickeln beim Neutralisiren gleiche Menge Wärme (BERTHELOT, *Bl.* 28, 535).

Beim Lösen von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ in reiner Schwefelsäure (d. h. bei der Bil von Aetherschwefelsäure) werden folgende Wärmemengen frei (BERTHELOT, *B.* 9, 355

CH_4O		13800 Calor.
C_2H_6O		14700 „
C_3H_8O	Propylalkohol	15900 „
	Isopropylalkohol	17100 „
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol	17600 „
$C_5H_{12}O$	Isoamylalkohol	19500 „

Wärmeentwickelung beim Zerlegen von Säurechloriden oder Säurebromiden Wasser: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1869, 126; LUGININ, *J.* 1875, 88.

Bildungswärme.

Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Aetherarten BERTHELOT, *Mécanique chimique* (Paris 1879), 1, 406.

Bildungswärme von Anilin, Pikolin, Furfurol, Glycerin etc.: RAMSAY, *B.* 12, 13

Verbrennungswärme.

FAVRE und SILBERMANN (*J.* 1852, 19) haben für eine große Anzahl von organis Substanzen die Wärmemengen bestimmt, welche beim Verbrennen gleicher Quantitäten selben frei werden. Die Regelmäßigkeiten bei den Verbrennungswärmen sind beson leicht wahrzunehmen, wenn man die Verbrennungswärmen von je einem Molekül stanz mit einander vergleicht.

Alkohole	Verbrennungswärme für ein Gew.-Theil	Verbrennungswärme für ein Molek.	Diff.
CH_4O	5307	169824	
			160640
C_2H_6O	7184	330464	
			3 × 152643
$C_5H_{12}O$	8959	788392	
			11 × 162166
$C_{16}H_{34}O$	10629	2572218	

Säuren	Verbrennungswärme für ein Gew.-Theil	Verbrennungswärme für ein Molek.	Diff.
$C_2H_4O_2$	3505	210300	
			2 × 143318
$C_4H_8O_2$	5647	496936	
			159842
$C_5H_{10}O_2$	6439	656778	
			11 × 157101
$C_{16}H_{32}O_2$	9316	2384896	
			2 × 187219
$C_{18}H_{36}O_2$	9716	2759334	
Isomere Körper			
$C_3H_6O_2$ { $C_2H_3O_2.CH_3$	5342	395308	
$C_3H_6O_2$ { $CHO_2.C_2H_5$	5279	390646	
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	—	481671	
$(CH_3)_2.CH(OH)$	—	479527	
$(CH_3)_2.CH.CH_2(OH)$	—	638558	

[…]GUININ, *Z.* 12, 132.)

Aus obigen Beobachtungen ergiebt sich, dass:

1. in homologen Reihen die Verbrennungswärme ziemlich stetig wächst und zwar um […]a 160000 Calor. für jede Zusammensetzungsdifferenz von CH_2.
2. Isomere Körper haben gleiche Verbrennungswärmen.

BERTHELOT (*A. ch.* [3] 48, 341) zeigte, dass man die Verbrennungswärme von Ver[bind]ungen aus den Verbrennungswärmen ihrer Componenten berechnen kann. Verbinden [sich] Körper unter Austritt von Wasser, so ist die theoretische Verbrennungswärme des [Pro]duktes gleich der Summe der Verbrennungswärmen der beiden Körper. Für das aus[treten]de Wasser braucht keine Wärmemenge in Abzug gebracht zu werden, weil das [Wass]er selbst schon ein verbrannter Körper ist.

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_4H_8O_2 + H_2O.$$
Alkohol — Essigsäure — Essigäther

Verbrennungswärme von einem Mol. Alkohol 330 464
„ „ „ „ Essigsäure 210 300
„ „ „ „ Essigäther = 540 764 (berechnet)
= 553 784 (gefunden)

Die Genauigkeit der 1852 von FAVRE und SILBERMANN ausgeführten Beobachtungen [ist w]iederholt angezweifelt worden, und es haben daher die Schlüsse, welche man aus den [Zahl]en jener Forscher glaubte ableiten zu können (NORDENSKIÖLD, *J.* 1858, 32; [H]ERMANN (*B.* 1, 18 u. 84), nur wenig Interesse (THOMSEN, *B.* 2, 482).

Optische Eigenschaften.

I. Brechungsvermögen. Bezeichnet n den Brechungscoëfficienten und d die Dichte [eine]s flüssigen Körpers, so ist das specifische Brechungsvermögen desselben $= \frac{n-1}{d}$ (DALE, GLADSTONE, *J.* 1863, 98). Das Produkt aus specifischem Brechungs[ver]mögen und Molekulargewicht wird als Molekular-Brechungsvermögen („Refrac[tions]äquivalent") bezeichnet (LANDOLT, *J.* 1864, 103) und ist

$$= M \cdot \frac{(n-1)}{d}.$$

Das Molekularbrechungsvermögen einer großen Anzahl von Verbindungen ist von LANDOLT (*J.* 1862, 23; 1864, 102; *A. Spl.* 4, 1), HAAGEN (*J.* 1867, 100 und GLADSTONE (*J.* 1870, […]) ermittelt worden. (Das Brechungsvermögen wurde bei 20° ermittelt; da aber die [Wer]the von n sich in derselben Weise mit der Temperatur ändern wie jene von d, so ist [da]s Brechungsvermögen unabhängig von der Temperatur). Aus seinen Versuchen zieht [LAN]DOLT folgende Schlüsse:

1. In homologen Reihen wächst das Molekularbrechungsvermögen constant um etwa [illegible]

Alkohole	$M \cdot \frac{n-1}{d}$	Diff.
CH_4O	13,17	
		7,53
C_2H_6O	20,70	
		7,60
C_3H_8O	28,30	
		7,81
$C_4H_{10}O$	36,11	
		7,88
$C_5H_{12}O$	43,89	

Säuren	$M \cdot \frac{n-1}{d}$	Diff.
CH_2O_2	13,91	
		7,20
$C_2H_4O_2$	21,11	
		7,46
$C_3H_6O_2$	28,57	
		7,65
$C_4H_8O_2$	36,22	
		7,83
$C_5H_{10}O_2$	44,05	
		7,56
$C_6H_{12}O_2$	51,61	
		7,79
$C_7H_{14}O_2$	59,40	

2. Isomere Körper haben gleiches Molekularbrechungsvermögen (wurde au SCHRAUF, *J.* 1863, 98, sowie von DALE und GLADSTONE beobachtet).

Isomere Körper	$C_6H_{12}O_2$	$M \cdot \frac{n-1}{d}$
Capronsäure	$C_6H_{11}O.OH$	51,61
Valeriansaures Methyl	$C_5H_9O_2.CH_3$	51,71
Buttersaures Aethyl	$C_4H_7O_2.C_2H_5$	51,32
Ameisensaures Amyl	$CHO_2.C_5H_{11}$	52,09

(Bestimmungen des Brechungsvermögens isomerer Aetherarten: PIERRE, P *J.* 1873, 136.)

3. Die Thatsache, dass gleicher procentischer Zusammensetzung ein gleiches Bre vermögen entspricht, findet auch bei Gemengen (homologer) Substanzen statt. I misch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Buttersäure $C_4H_8O_2$ hat die glei sammensetzung wie Propionsäure $C_3H_6O_2$, und ebenso ist das Molekularbrechungsve des Gemenges = 28,69, ebenso grofs wie das der Propionsäure = 28,57. Ein C von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Holzgeist CH_4O hat die gleiche Zus setzung ($CH_4O + C_2H_4O_2 = C_3H_8O_3$) und das gleiche Molekularbrechungsverm. wie Glycerin (= 34,32).

BERTHELOT zeigte (*A. ch.* [3] 48, 342), dass sich das Molekularbrechungsve vieler Verbindungen aus jenem ihrer Componenten berechnen lässt.

Molekularbrechungsvermögen von Alkohol C_2H_6O	=	20,70
„ „ „ Ameisensäure CH_2O_2	=	13,91
		34,61
„ „ „ Wasser	= —	5,96
„ „ „ Ameisenäther $CHO_2.C_2H_5$	=	28,65 be
	(=	29,18 be

Refractionsäquivalente der Elemente. Aus dem Molekularbrechungsvermögen v dener Substanzen lässt sich das (theoretische) Brechungsvermögen der Elemente („ tionsäquivalent") in den Verbindungen berechnen. Dasselbe beträgt für

C = 5,0 (LANDOLT, *J.* 1864, 106; GLADSTONE, *J.* 1869, 173; HAAGEN, *J.* 1867, 100).
H = 1,3 (LANDOLT; GLADSTONE; HAAGEN).
O = 3,0 (LANDOLT; HAAGEN); 2,9 (GLADSTONE);
N = 4,1 (GLADSTONE);
S = 16,00 (GLADSTONE); 16,03 (HAAGEN).
Cl = 9,9 (GLADSTONE); 9,8 (HAAGEN).
Br = 15,3 (GLADSTONE, HAAGEN).
J = 24,5 (GLADSTONE); 24,87 (HAAGEN).
P = 18,3 (GLADSTONE); 14,93 (HAAGEN).
Ag = 15,4 (GLADSTONE); 20,22 (HAAGEN).
Sb = 24,5 (?) (GLADSTONE); 25,66 (HAAGEN).
Si = 7,5 (?) (GLADSTONE); 7,90 (HAAGEN).
Sn = 19,2 (?) (GLADSTONE); 19,89 (HAAGEN).
Na = 4,8 (GLADSTONE); 4,89 (HAAGEN).

GLADSTONE (*J.* 1869, 173) hat das Refractionsäquivalent aller Elemente be Die Versuche von LANDOLT und HAAGEN beziehen sich auf die rothe Linie Wasserstoffspectrums.

Das Molekularbrechungsvermögen einer Verbindung ist gleich der Summe der tionsäquivalente ihrer Bestandtheile.

Holzgeist		Essigsäure	
C	= 5	C_2	= 10
H_4	= 5,2	H_4	= 5,2
O	= 3	O_2	= 6
	= 13,2 (ber.) = 13,2 (gef.)		= 21,2 (ber.) = 21,1 (ge

Nach den Versuchen von BRÜHL (*A.* 200, 139) ist nur die Molekularrefract gesättigten Verbindungen unabhängig von der Gruppirung der Atome. Bei de sättigten Körpern ist dieselbe gröfser als der aus der Summe der Atome berechnete und zwar beträgt der Ueberschuss zwei Einheiten für jede Doppelbi des Kohlenstoffes (vgl. GLADSTONE, *J.* 1870, 166).

	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
Cl_4	49,7	47,8	C_5H_8	38,7	34,6	C_6H_8	42,2	36,9
$H_5(OH)$	27,1	25,2	C_6H_{10}	46,0	42,1	C_6H_7N	49,8	43,5
H_4O	25,3	22,6				$C_6H_5(NO_2)$	52,6	46,8
H_5Cl	32,6	30,6				C_7H_8	50,1	44,3
H_4O_2	35,1	33,0				$C_7H_7(OH)$	53,2	47,2
H_{14}	39,3	37,2				$C_9H_9O_2.C_2H_5$	83,3	77,3
Differenz (Mittel)	2			4			6	

Die zur Berechnung benutzten Werthe sind C = 4,86; — H = 1,29; — O = 2,90; = 5,35; — Cl = 9,53).

Eine Ausnahme von obigem Gesetz machen einstweilen nur die Propargylverbinzen. In denselben kommt mehr wie eine Kohlenstoffdoppelbindung vor, und doch gt der Ueberschuss der gefundenen Molekularrefraction über die berechnete nur 1,8.

	Gef.	Ber.
$C_3H_3(OH)$	24,0	22,6
$C_3H_3.OC_2H_5$	39,5	37,5
$C_3H_3.C_2H_3O_2$	39,7	37,8

Nach JANOWSKY (*M.* 1, 306) haben isomere Verbindungen keineswegs gleiche ungsexponenten. Diese sind z. B. (für die Linie D) für

Buttersäure = 1,40220	Isobuttersäure = 1,39670
Chlortoluol = 1,52900	Benzylchlorid = 1,53890

Die homologen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} zeigen eine ungleiche Differenz der ungsexponenten. Diese sind bei 17° für

nzol C_6H_6 — 1,50300	Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ — 1,4945
luol $C_6H_5(CH_3)$ — 1,49750	Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$ — 1,5006
ylol $C_6H_4(CH_3)_2$ — 1,49275	Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ — 1,4915
thylbenzol $C_6H_5(C_2H_5)$ — 1,4978	

Nach SCHRAUF (*Z.* 1867, 252) soll das (NEWTON'sche) Refractionsäquivalent $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ tional dem specifischen Volumen sein. Nach WÜLLNER (*J.* 1868, 111) findet den Brechungsexponenten und Dichte keine strenge Proportionalität statt.

Anwendung des Brechungsvermögens in der quantitativen Analyse OLT. *A. Spl.* 4, 1).

Um das Gewichtsverhältniss, in welchem zwei Flüssigkeiten mit einander gemengt zu erkennen, braucht man nur das specifische Gewicht der Mischung, sowie ihren ungsexponenten (für die rothe Linie des Wasserstoffspectrums oder für die gelbe umlinie) zu bestimmen. Als bekannt vorausgesetzt wird die Dichte und der ungsindex einer jeden Flüssigkeit.

Beispiel. Für Weingeist C_2H_6O ist d = 0,8069 und n = 1,4076, also $\frac{n-1}{d} = 0,5033$.

Fuselöl (Isoamylalkohol) ist d = 0,7975 und n = 1,3620, also $\frac{n-1}{d} = 0,4539$.

Ein Gemisch von Weingeist und Fuselöl befafs eine Dichte d = 0,7997 und einen ungsexponenten n = 1,3666, also $\frac{n-1}{d} = 0,4584$. Enthielt das Gemisch x % Weinund y % Fuselöl, so ist I. 0,4539 x + 0,5033 y = 100·0,4584 und II. x + y = 100, also

x = 90,9 Thln. Weingeist (angewandt = 90,75),
y = 9,1 „ Fuselöl (angewandt = 9,25).

In gleicher Weise lässt sich der Procentgehalt von wässerigem Alkohol berechnen etc. ungsverhältnisse von wässerigen Zuckerlösungen: OBERMAYER, *J.* 1870, 165.

Ausgehend von dem specifischen Brechungsvermögen der Elemente lässt sich, wie OLT zeigte, auf optischem Wege eine Elementaranalyse ausführen. Man braucht für einen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper nur dessen te und die Brechungsexponente für die drei Linien α, β, γ des Wasserstoffspectrums stimmen. Sind letztere n_α, n_β, n_γ und die Dichte = d, so ist

$$100 \cdot \frac{n_\alpha - 1}{d} = A; \quad 100 \cdot \frac{n_\beta - 1}{d} = B; \quad 100 \cdot \frac{n_\gamma - 1}{d} = C$$

der Procentgehalt an Kohlenstoff (x), Wasserstoff (y) und Sauerstoff (z):

$$0,42205x + 1,30160y + 0,17280z = A$$
$$0,43093x + 1,31610y + 0,17596z = B$$
$$0,43738x + 1,31930y + 0,17703z = C.$$

In diesen Gleichungen ist 0,42205 das spec. Brechungsvermögen des Kohlenstoffes $\frac{n_\alpha -}{d}$ für die rothe Linie α, 0,43093 dasjenige für die rothe Linie β etc.

Brechungsindices von Gasen und Dämpfen: MASCART, *J.* 1878, 165.

II. Circularpolarisation (Drehungsvermögen). *Literatur:* LANDOLT, *Das o tische Drehungsvermögen organischer Substanzen.* Braunschweig, 1879. — Die Körpe welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen, lassen sich in zwei Klassen theilen:

1. Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polaris tionsebene zu drehen und diese Eigenschaft völlig verlieren, sowie sie in den amorphe Zustand (durch Lösung oder Schmelzung) übergeführt werden.

Beispiele: Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ (DESCLOIZAUX, *J.* 1870, 188), essigsaures Uranoxyd-Natro (MARBACH, *J.* 1855, 145).

2. Körper, welche im flüssigen oder überhaupt amorphen Zustande Drehungsvermöge zeigen. Die Substanzen dieser Klasse sind sämmtlich Kohlenstoffverbindungen (Zucke arten, Pflanzensäuren, ätherische Oele etc.). Krystallisirte Körper, wie Rohrzucker un Weinsäure, zeigen im krystallisirten Zustande keine Drehung, wohl aber, wenn sie ge schmolzen und in Platten ausgegossen werden.

3. Es sind bis jetzt nur zwei Substanzen bekannt (Strychninsulfat und Amylami Alaun), welche sowohl im krystallisirten wie gelösten Zustande Drehungsvermögen besitze

Bei den Körpern der ersten Klasse verschwindet das Drehungsvermögen durch Au lösen oder Schmelzen und ist daher nur durch die krystallinische Structur beding Es ist eine rein physikalische Erscheinung.

Die Körper der zweiten Klasse drehen im flüssigen Zustande. Am Terpentinö Campher u. a. hat GERNEZ (1864) nachgewiesen, dass sie ihr ursprüngliches Drehung vermögen auch im Dampfzustande behalten. Dasselbe kommt daher dem einzelnen Mol küle zu, hängt also ab von der Anordnung der Atome und gehört dadurch in das Gebi der Chemie.

Die optisch verschiedenen Modifikationen eines Körpers zeigen häufig gewisse Al weichungen, namentlich im Verhalten zu anderen activen Substanzen. Die Traubensäu enthält Krystallwasser, ihr Kalksalz ist erheblich schwerer löslich als das Kalksalz der in meren Weinsäure, die ohnedies ohne Krystallwasser krystallisirt. Die rechtsdrehen Weinsäure liefert mit (activem) Asparagin eine krystallisirende Verbindung, die Link weinsäure nicht (PASTEUR, *J.* 1853, 417). An den krystallisirbaren activen Substanz beobachtet man meist das Auftreten von nicht congruenten hemiëdrischen Flächen. Do giebt es auch inactive Substanzen, an deren Krystallen nicht congruente Hemiëdrie beo achtet wurde.

LE BEL hat zuerst (*Bl.* 22, 337) darauf aufmerksam gemacht, dass in den opti activen Substanzen ein Kohlenstoffatom enthalten ist, das mit vier verschiedenen Ra kalen verbunden ist. Zu dem gleichen Resultat kam VAN'T HOFF („*Die Lagerung d Atome im Raume*". Braunschweig, 1877), und er bezeichnet dergleichen Kohlenstoffato als asymmetrische. Denkt man sich das Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraëde und die vier Radikale an den Ecken des Tetraëders, so wird infolge ungleichartig Anziehung jedes der Radikale in einem anderen Abstande vom Kohlenstoff sich befind Daraus resultirt ein irreguläres Tetraëder, welches in zwei enantiomorphen Formen a treten kann. Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom lässt das Auftreten optischer Activit erwarten, wobei zwei Modifikationen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen von gleich Stärke auftreten können. Bei Substanzen, welche, wie die Weinsäure, zwei asymmetrisc Kohlenstoffatome enthalten, und deren Molekül aus zwei gleich zusammengesetzten Ato gruppen besteht, wird, je nachdem diese letzteren gleiches oder entgegengesetztes Drehun vermögen haben, außer einer rechts und links activen Modifikation noch eine inactive, folge intramolekularer Compensation, möglich sein (VAN'T HOFF).

Aus der Uebersicht der activen Körper (LANDOLT, *Drehungsvermögen* p. 25) ergi sich, dass

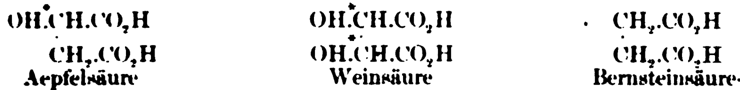
1. alle activen Substanzen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome e halten.

2. Körper, welchen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen, kein Drehungsvermög zeigen.

3. Es giebt inactive Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen (Methyläth Carbinol, Aethomethoxalsäure . . .).

Die durch directe Synthese aus inactivem Material erhaltenen Körper sind inac Die natürlich vorkommende Aepfelsäure ist activ, die aus inactiver Bernsteinsäure be tete Aepfelsäure ist inactiv.

Die Derivate eines activen Körpers bleiben activ, so lange der Kohlenstoff asymmetrisch bleibt. Die Salze, Aether, Amide etc. einer activen Säure behalten daher ihr Drehungsvermögen. Geht aber durch eine tiefere Reaktion die Asymmetrie verloren, so hört der Körper auf, activ zu sein. Aepfelsäure und Weinsäure sind activ:



Aepfelsäure	Weinsäure	Bernsteinsäure
$OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$	$OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$
$CH_2.CO_2H$	$OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$

Entzieht man (durch HJ) der Aepfelsäure oder Weinsäure den Sauerstoff der Gruppe OH.CH., so entsteht aus beiden inactive Bernsteinsäure.

Eine Umwandlung activer Körper in isomere inactive findet häufig bei Einwirkung hoher Temperatur statt. Rechtsdrehende Weinsäure geht beim Erhitzen mit etwas Wasser auf 160° wesentlich in inactive nicht zerlegbare Traubensäure über.

Specifisches Drehungsvermögen. Bezeichnet

- α = den für einen bestimmten Strahl beobachteten Ablenkungswinkel,
- l = die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,
- d = die Dichte der drehenden Flüssigkeit,
- p = die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (der Procentgehalt),
- c = p · d = die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 ccm Lösung (die Concentration),

so ist das specifische Drehungsvermögen $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \cdot p \cdot d}$.

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das specifische Drehungsvermögen meist ab, doch giebt es Substanzen (wie Weinsäure), bei denen das Drehungsvermögen mit der Temperatur zunimmt.

Die specifische Rotation gelöster activer Körper hängt ab von der Natur und der Menge des Lösungsmittels (OUDEMANS, *A.* 166, 65). Die meisten activen Substanzen zeigen mit steigendem Procentgehalt an Lösungsmittel eine Vermehrung der specifischen Rotation.

Bezeichnet q die Gewichtsmenge inactiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung, so ist

$$[\alpha] = A + B.q + C.q^2.$$

Um die Constanten und damit die wahre specifische Rotation zu ermitteln, stellt man zunächst drei verschiedene, nicht zu verdünnte Lösungen (für jedes Lösungsmittel) her und beobachtet das Drehungsvermögen für einen bestimmten Strahl. (Benutzt man gelbes Natriumlicht, entsprechend der FRAUNHOFER'schen Linie D, so wird das specifische Drehungsvermögen durch $[\alpha]_D$ bezeichnet.) Wird nun die Relation zwischen $[\alpha]$ und q graphisch ausgedrückt, und liegen die drei Punkte auf einer geraden Linie, so genügt der Ausdruck $[\alpha] = A + B.q$. Liegt aber der mittlere Punkt höher oder tiefer als die beiden anderen, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen und dann die Curve nach der Formel $[\alpha] = A + B.q + C.q^2$ zu berechnen. Indem man q = 0 setzt, erhält man den Werth von A, d. h. die specifische Rotation der reinen Substanz. Die Versuche sind mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen und daraus das Mittel der für A erhaltenen Werthe zu nehmen (LANDOLT, *A.* 189, 331).

Die specifische Drehung, welche ein activer Körper in einer Lösung von gegebener Zusammensetzung besitzt, ist eine constante Gröfse und kann als charakteristisches Merkmal der Substanz dienen. Damit aber die Angaben von $[\alpha]$ diesen Werth haben, ist jedesmal anzugeben: 1. auf welchen Lichtstrahl sich die Drehung bezieht, — 2. die Natur und Zusammensetzung des Lösungsmittels, — 3. die Menge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (p = Procentgehalt) oder die Anzahl Gramme in 100 ccm (c = Concentration), — 4. die Temperatur, bei welcher sowohl das Drehungsvermögen wie die Dichte oder das Volumen der Lösung ermittelt wurde, — 5. die Drehungsrichtung (rechts: +; links: —).

Sehr auffallend ist, dass gewisse active Substanzen ein entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen, je nach dem Lösungsmittel. Asparagin und Asparaginsäure sind in alkalischen Flüssigkeiten linksdrehend, in sauren Lösungen dagegen rechtsdrehend. Das bedeutende Rotationsvermögen (nach links) des Mannites, in wässeriger Lösung, wird verstärkt durch Zusatz von Alkalien (NaOH, KHO, MgO, BaO); bei Gegenwart von NH_3 oder Alkalisalzen (NaCl, Na_2SO_4, Borax) tritt Rechtsdrehung ein.

Einfluss der Säuren auf das Drehungsvermögen der China-Alkaloïde: OUDEMANS, *A.* 182, 51; 197, 66 u. 69.

Optische Analyse eines Gemisches von China-Alkaloïden: HESSE, *A.* 182, 146; OUDMANS, *A.* 182, 63 u. 65.

Molekulardrehungsvermögen. Bezeichnet P = das Molekulargewicht eines Körp so ist nach KRECKE (*J. pr.* [2], 5, 6) das Molekulardrehungsvermögen

$$[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}.$$

Es drückt den Drehungswinkel aus, den eine gleiche Anzahl in der Volumeneinheit enhaltener Moleküle bewirkt, wenn der Strahl durch eine 1 mm dicke Schicht derselb hindurchgeht.

Die Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und chemischer Zusammensetzung b activen Substanzen (KRECKE; LANDOLT, *B.* 6, 1073) sind bis jetzt nur aus dem spec fischen Drehungsvermögen [α] abgeleitet worden. Da aber nur das der reinen Substa zukommende Drehungsvermögen A eine constante Zahl ist, so haben die bisherigen the retischen Speculationen nur einen untergeordneten Werth:

III. Fluorescenz. Experimental-Untersuchungen: LOMMEL, *J.* 1876, 140; 1877, 17 1878. 161.

IV. Phosphorescenz. Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ phosphorescirt stark, wenn es mit alkholischer Kalilösung (und Luft) geschüttelt wird (RADZISZEWSKY, *B.* 10, 70). Aehnli verhalten sich p-Aldehyd, Furfurin, Hydranisamid etc. (RADZISZEWSKY, *B.* 10, 321). Al bis jetzt in dieser Hinsicht untersuchten Körper sind Aldehyde oder Aldehydderivate, u die Eigenschaft der Phosphorescenz scheint daher durch die Oxydation eines Aldehydres hervorgerufen zu werden.

Verschiedene organische Körper (Terpene, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, Oelsäure, El dinsäure, Olivenöl, Leberthran, Ricinölsäure, Fuselöl, Aethal, Cholesterin, Gallensäure Protagon ...) leuchten, wenn sie mit Kali und activem Sauerstoff zusammenkomme Statt Kali können Cholin, Neurin oder Ammoniumbasen benutzt werden. Das Phosphore cenzlicht ist identisch mit jenem der leuchtenden Organismen. RADZISZEWSKY, *A.* 203, 30

Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster Su stanzen: KUNDT, *J.* 1874, 161; 1878, 177; — VOGEL, *B.* 11, 622, 913, 1363; — CLA *J.* 1878, 177; LEPEL, *B.* 11, 1146.

Absorption der ultravioletten Strahlen des Spectrums durch organisc Substanzen. HARTLEY und HUNINGTON (*P. Beibl.* 3, 357) ziehen aus ihren Ve suchen folgende Schlüsse:

1) Normale Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ absorbiren ultraviolette Strahlen stärker als normalen Alkohole von gleichem Kohlenstoffgehalt;

2) Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Absorption bei Säuren und Alk holen zu;

3. Isomere Benzolderivate zeigen sehr verschiedene Spectra.

Magnetisches Verhalten.

Magnetismus der Cyanverbindungen des Eisens, Nickels etc., der Eisenoxalate: WIED MANN, *Z.* 1869, 239.

Elektrisches Verhalten.

Leitungsfähigkeit von Aether, Terpentinöl etc. SAÏD-EFFENDI (*J.* 1869, 157). — B stimmung des Widerstandes schlechtleitender Flüssigkeiten: DOMALIP, *J.* 1877, 162.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen.
(Reagenzienlehre.)

Reaktionen, welche die organischen Verbindungen eingehen, hängen ab von der der Verbindung und von den Eigenschaften des angewandten Reagenzes. Die he Natur einer jeden Körperklasse wird im Folgenden einer jeden Gruppe vorant. Aus der Lehre von der Homologie ist bereits bekannt, dass das Verhalten b einer homologen Reihe ein sehr übereinstimmendes ist. Das Gleiche findet aber tt bei analogen Verbindungen, d. h. bei Verbindungen, welche demselben Typus en Familie oder chemischen Funktion) angehören. So ist es eine allgemeine Eigenler Aldehyde direct Sauerstoff aufzunehmen, Silberoxyd zu reduciren, sich mit iak und mit Alkalibisulfiten zu verbinden etc. Diese Eigenschaften besitzen nicht Aldehyde von der Formel $C_nH_{2n}O$, sondern auch die von der Formel $C_nH_{2n-2}O$ $H_{2n-4}O$, $C_nH_{2n-10}O$ etc.

sen verschiedenen Typen (Familien, Funktionen) gegenüber zeigen nun die Reaa ebenfalls ein bestimmtes Verhalten, das sich für viele Fälle in allgemeine Foringen lässt. Vermöge seiner grofsen Affinität zum Wasserstoff pflegt z. B. das der Art auf organische Körper einzuwirken, dass es denselben direct Wasserstoff ($CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = 2HCl + CH_3.CHO$) oder sich an die Stelle von Wasserrt ($CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$).

Zweck des Nachfolgenden ist, zu zeigen, in welcher Weise die gebräuchlichsten ien auf organische Verbindungen einwirken. Aus dem bestimmten Charakter des Reagenzes einerseits und der chemischen Natur jeder Gruppe von Verbinandererseits ergeben sich allgemeine Regeln, durch welche es möglich wird, eine a in bestimmter Richtung vorzunehmen. So haben wir allgemeine Regeln, nach ir Sauerstoff an die Stelle von Wasser setzen, Stickstoff einführen, Kohlenstoff etc. Infolge ihrer allgemeinen Anwendbarkeit sind diese Regeln zu wahren len ausgearbeitet worden.

Methode von allgemeinster Anwendbarkeit (für Körper der aromatischen Reihe) in der Anwendung von Chloraluminium (FRIEDEL, J. 1877, 320, 625). In art von wenig wasserfreiem Chloraluminium gelingt es leicht, in den Kohlenwasserden Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, direct Sauerstoff, Schwefel anzulagern no Kohlenstoff (in der Form von CH_3, CO, COCl).

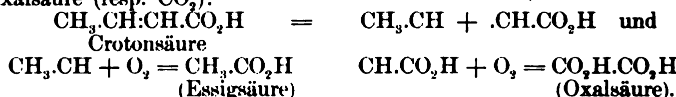
I. Oxydationen.

Oxydation betrachten wir die directe Anlagerung von Sauerstoff an eine orgaVerbindung, die Entziehung von Wasserstoff und die Ersetzung von Wasserstoff auerstoff. Die Fälle, in denen infolge der Oxydation ein Theil des Kohlenstoffes der Form von CO_2 vom Molekül loslöst, bezeichnen wir als Verbrennungen r und totale); sie haben meist ein untergeordnetes Interesse. Wichtiger sind die oen, bei denen das Molekül der zu oxydirenden Verbindung in Körper mit gerinzahl von Kohlenstoffatomen zerfällt (Oxydation der Ketone).

Natur des Oxydationsmittels ist sehr häufig von Einfluss auf den Verlauf der na. Naphtalin giebt z. B. beim Behandeln mit Eisessig und Chromsäureanhydrid ich Naphtochinon und sehr wenig Phtalsäure, mit Chromsäuregemisch ($K_2Cr_2O_7$ SO_4) entsteht aber umgekehrt wenig oder gar kein Naphtochinon, dafür aber mehr ure. — o-Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ kann nicht durch Chromsäure, wohl aber Kaliumpermanganat zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt werden.

Unterwirft man ungesättigte Körper aus der Fettreihe der Oxydation mit Chrommisch oder verdünnter Salpetersäure, so tritt eine Sprengung des Moleküls an der

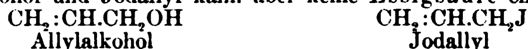
Stelle der doppelten Bindung ein. Jeder losgelöste Theil oxydirt sich dann weiter für und geht in die, unter den gegebenen Verhältnissen, beständigsten Oxydationsprod über (KEKULÉ, *A.* 162, 316). So zerfällt die Crotonsäure, bei der Oxydation, in E säure und Oxalsäure (resp. CO_2):



$$CH_3.CH:CH.CO_2H \quad = \quad CH_3.CH + .CH.CO_2H \quad \text{und}$$
Crotonsäure

$$CH_3.CH + O_2 = CH_3.CO_2H \qquad CH.CO_2H + O_2 = CO_2H.CO_2H$$
(Essigsäure) (Oxalsäure).

Aus dem Allylalkohol und Jodallyl kann aber keine Essigsäure entstehen:



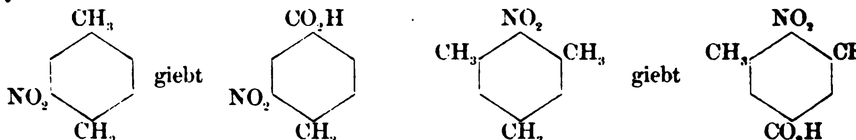
$$CH_2:CH.CH_2OH \qquad CH_2:CH.CH_2J$$
Allylalkohol Jodallyl

denn es trennt sich jedesmal ein Kohlenstoffatom als CH_2 los, und der Rest CH.CH (oder $CH.CH_2J$) kann durch Oxydation wohl in Carboxylgruppen übergehen, es fehlt aber an Wasserstoff, um eine Methylgruppe zu bilden. Allylalkohol und Jodallyl g daher, bei der Oxydation, nur Ameisensäure CH_2O_2 und Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (KEK RINNE, *B.* 6, 387).

Bei den aromatischen Verbindungen hängt der Verlauf der Oxydation von der Ge wart stark negativer Gruppen (NO_2, CO_2H, SO_3H) ab. Während Toluol $C_6H_5.CH_3$ selbst gechlortes Toluol $C_6H_4Cl.CH_3$ von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt wer wird Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2)CH_3$ von dieser Säure kaum angegriffen. Eine rasche Ox tion des Nitrotoluols ist nur durch Chromsäuremischung ausführbar, oder man muss selbe mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre stark erhitzen. Din toluol $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$ wird auch vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Kohlenwasserstoffe mit unsymmetrischer Lagerung der Seitenketten geben bei der (dation isomere einbasische Säuren, je nachdem welche Seitenkette zu CO_2H oxydirt v a-Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ giebt bei der Oxydation zwei isomere Säuren C_6H_3(C (CO_2H), — s$C_6H_3(CH_3)_3$ giebt nur eine Säure $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$.

Befindet sich neben der (Alkyl-)Seitenkette eine negative Gruppe (NO_2..), so diese Seitenkette durch Salpetersäure oder Chromsäure, unter gewöhnlichem Druck, n oxydirt.



1. **Sauerstoff.** Der freie Sauerstoff (oder auch Luft) wird nur in seltenen Fällen Oxydation benutzt: bei niederer Temperatur wirkt er träge ein, und bei hoher veranl er totale Verbrennung. Die Aldehyde ziehen direct Sauerstoff an. Die Phenole, be ders die mehratomigen, absorbiren, bei Gegenwart von Kali oder Natron, begierig Sa stoff (Anwendung des Pyrogallin in der Gasanalyse).

In einer wirksameren Form erhält man den freien Sauerstoff bei Anwendung Platinmohr. Dieser Körper wirkt durch sein Anziehungsvermögen für Gase (L Man verwendet ihn zuweilen zur Oxydation von Alkoholen, welche dabei zu Sä oxydirt werden. Um die Wirkung des Platinmohrs zu mäfsigen, werden die zu oxydi den Alkohole vorher mit Wasser verdünnt. Ist der Alkohol leicht flüchtig, so bringt Alkohol und Platinmohr in zwei getrennte Gefäfse unter eine Glasglocke.

2. **Ozon** wirkt auf die wässerige Lösung von ein- oder mehratomigen Alkoholen Fettreihe sehr langsam ein. Noch geringer ist die Wirkung von Wasserstoffsu oxyd auf diese Körper (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 332). Verhalten des Ozons gegen Säuren GORUP, *A.* 125, 207.

3. **Silberoxyd.** Aldehyde gehen beim Behandeln mit Silberoxyd leicht in Sä (resp. deren Silbersalze) über.

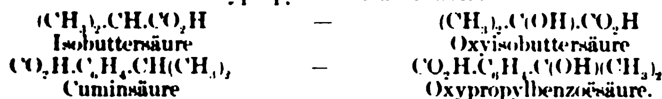
4. **Braunstein,** MnO_2. Der Braunstein wirkt nur bei Glühhitze auf organische stanzen ein und bewirkt dann leicht totale Verbrennung. Mit verdünnter Schwefels gemengt, dient er zur Oxydation der primären Alkohole, d. h. also zur Darstellung Aldehyden und Säuren. — In der aromatischen Reihe gehen die p-Biderivate des Ben beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, in Chinon über.

5. **Kaliumpermanganat,** $KMnO_4$. In saurer Lösung ist das Kaliumpermang ein stark oxydirendes Mittel. Man benutzt es deshalb, in der Analyse, zur Bestimn der organischen Substanzen im Trinkwasser.

In alkalischer Lösung wirkt es viel ruhiger und wird mit Erfolg zur Oxyd von Orthoderivaten, in der aromatischen Reihe, benutzt. So lässt sich die o-Toluyl

s alkalische Kaliumpermanganatlösung in Phtalsäure überführen (WEITH, *B.* 7, 1057), und sie von Chromsäure total verbrannt wird. Als Oxydationsgemisch wendet man 15 Ccm vierzehnprocentiger Natronlauge 50 Ccm Chamäleonlösung an (von der 32 Ccm 40 Ccm Normaloxalsäure sind. WEITH). Das Erhitzen (auf dem Wasserbade) dauert : längere Zeit.

Das Gemisch von Natronlauge und $KMnO_4$ lagert an tertiären Wasserstoff direct rstoff an (R. MEYER, *B.* 11, 1789). (Wenn ein Kohlenstoffatom mit drei verschiedenen ppen oder Atomen verbunden ist und nur ein Wasserstoffatom gebunden hält, so kann zres als tertiäres Wasserstoffatom bezeichnet werden). Isobuttersäure geht in Oxyiso-ttersäure. — Cuminsäure in Oxypropylbenzoësäure über:


$(CH_3)_2.CH.CO_2H$ — $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$
Isobuttersäure — Oxyisobuttersäure
$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ — $CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$
Cuminsäure — Oxypropylbenzoësäure.

gemeines Verhalten von Säuren und Kohlenwasserstoffen gegen $KMnO_4$: BERTHELOT, 1867, 334.

6. Andere alkalische Oxydationsmittel sind: ein Gemisch von rothem Blutlaugen- und Aetzkali, FEHLING'sche Lösung (Gemisch von Kupfervitriol, Weinsäure, Aetznatron). Die Wirkungsweise dieser Reagenzien ist derjenigen des Kaliumpermanganates lich, nur eine gelindere.

7. **Eisenchlorid,** $FeCl_3$ dient in wässeriger Lösung als gelindes Oxydationsmittel. Es zieht den (aromatischen) Diaminen und den Hydrazoderivaten direct Wasserstoff. — rkwürdig ist, dass es den beiden Naphtolen $C_{10}H_7(OH)$ Wasserstoff aus dem Kern ent-

$$\begin{matrix} C_{10}H_6(OH) \\ C_{10}H_6(OH) \end{matrix}$$

t und dadurch Condensationsprodukte liefert.

Eisenchlorid ist ein empfindliches Reagenz auf ein- und mehrwerthige Phenole, en wässerige Lösung es blau, grün, violett oder schwarz färbt. Eine ähnliche Färbung en die Gerbstoffe und diejenigen aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl im rhältniss zur Carboxylgruppe in der Orthostellung enthalten. Daher giebt nur Salicyl-re (Orthooxybenzoësäure) $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die neren Para- und Metaoxybenzoësäure aber nicht.

Ist in den obigen Oxysäuren und Phenolen der Wasserstoff des Hydroxyls durch kohol- oder Säureradikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung.

8. **Bleioxyde.** Das Bleihyperoxyd wirkt dem Braunstein ähnlich. In höherer Temratur und trocken angewandt, bewirkt es Verbrennungen (Abspaltung von Kohlenstoff). ioxyd entzieht in höherer Temperatur den (aromatischen) Kohlenwasserstoffen Wasser-f. So entsteht beim Ueberleiten von Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$ über glühendes Bleioxyd thracen $C_{14}H_{10}$, aus Benzol C_6H_6 entsteht Diphenyl $C_{12}H_{10}$, — aus Toluol C_7H_8: Stilben H_{12} etc. (BEHR, VAN DORP, *B.* 6, 753).

Eine ähnliche Wasserstoffentziehung bewirkte SMITH (*B.* 9, 467; 12, 720) dadurch, er den Kohlenwasserstoff dampfförmig mit Zinnchlorid $SnCl_4$ oder Antimonchlorür l_3 durch ein glühendes Rohr leitete. Aus Naphtalin $C_{10}H_8$ entstand auf diese Weise aphthyl $C_{20}H_{14}$.

9. **Chromsäure.** Ein Oxydationsmittel von allgemeinster Anwendbarkeit. Es dient zur dation von Alkoholen (Darstellung von Aldehyden und Säuren aus primären Alkon. — von Ketonen aus secundären Alkoholen). Ketonen, aromatischen Kohlenwasserffen (Darstellung der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Homologen des Benzols. — Darstelg von Chinonen) etc.

Die Chromsäure wird in zweierlei Formen angewendet: entweder benutzt man ein Gech von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oder von Chromsäureanhydrid Essigsäure. Beide Mischungen wirken nicht gleichartig ein: das freie Chromsäureydrid reagirt gewöhnlich heftiger als das Gemisch aus $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4.

Arbeitet man mit dem Kaliumsalz, so hat man es in seiner Gewalt, durch stärkeres r schwächeres Verdünnen der Schwefelsäure die Wirkung des Gemisches beliebig zu iren. Auch scheint die Menge der Schwefelsäure von Einfluss zu sein. Wendet man r (verdünnte) Schwefelsäure, als theoretisch zur Zerlegung des Bichromates erforderist, an, so wird die Oxydation beschleunigt.

Für die Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} hat sich am zweckmässigsten folgendes Verhältniss ergeben: 10 Thle. Kohlenwasserstoff, 40 Thle. $_2O_7$, 55 Thle. Schwefelsäure mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt (BEILSTEIN, 133, 41).

POPOW zeigte, dass sich die Constitution der Ketone aus ihrem Verhalten gegen omsäuremischung erschliessen lässt, und dass man auch die Struktur der Säuren ermit-

teln kann, wenn man sie in Ketone überführt und dann letztere oxydirt. Als Oxydat mischung empfiehlt er: 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4, 10 Thle. H_2O (*A.* 161, 291)

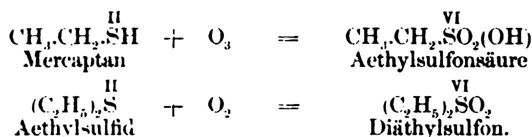
CHAPMANN versuchte die Constitution von Säuren und anderen Verbindungen (partielle Oxydation derselben mit Chromsäuregemisch zu ermitteln. Er benutzte Lösu mit 3, 5, 8 Proc. $K_2Cr_2O_7$ (*J.* 1866, 278; *Z.* 1867, 308).

Bei der Darstellung von Chinonen aus Kohlenwasserstoffen löst man letztere in essig und trägt Chromsäureanhydrid ein (FRITZSCHE, *J.* 1868, 407; vergl. GRAEBE, LIE MANN, *A. Spl.* 7, 285).

10. **Salpetersäure.** Die Salpetersäure eignet sich nur in *verdünntem* Zustand Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,38 und zwei Vol. Wasser) zu Oxydationszwecken. concentrirte Säure wirkt auf aromatische Substanzen nitrirend ein, und den Körpern Fettreihe entzieht sie leicht einen Theil des Kohlenstoffs in der Form von CO_2 oder (säure.

Die verdünnte Salpetersäure wirkt weniger heftig oxydirend ein, wie Chroms p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ wird von Chromsäuremischung zu Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ dirt, giebt aber beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(C$ (BEILSTEIN, *A.* 133, 40 u. 137, 302). Auch gelang es, Substanzen der Orthoreih oxydiren, welche vom Chromsäuregemisch total verbrannt werden.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt stark sauerstoffhaltige Körper der Fett (Zuckerarten, Kohlenhydrate etc.) unter Bildung von Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Eine g Oxydation erfolgt nur bei schwefelhaltigen Substanzen, welche zweiwerthigen Sch enthalten. Mercaptane werden von starker Salpetersäure in Sulfonsäuren überge und Sulfide in Sulfone. In beiden Fällen geht der zweiwerthige Schwefel in s werthigen über.



$$\overset{II}{CH_3.CH_2.SH} + O_3 = \overset{VI}{CH_3.CH_2.SO_2(OH)}$$
Mercaptan — Aethylsulfonsäure

$$\overset{II}{(C_2H_5)_2S} + O_2 = \overset{VI}{(C_2H_5)_2SO_2}$$
Aethylsulfid — Diäthylsulfon.

Die Sulfide R_2S werden von einer schwächeren Säure erst in Oxyde übergeführt: E

Nitrokörper. Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Körper aus der aromati Reihe durch Salpetersäure in Nitroverbindungen übergeführt zu werden. Je wasser ärmer im Verhältniss zum Kohlenstoff die Substanz ist, um so leichter wird sie ni Während Benzol C_6H_6 (der Reihe C_nH_{2n-6} angehörig) von rauchender Salpetersäure s beim Kochen nur in Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ übergeführt wird, giebt Naphtalin ((aus der Reihe C_nH_{2n-12}) unter diesen Umständen Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$. es scheint, werden die höheren Glieder einer homologen Reihe leichter nitrirt al niederen. Dieselbe rauchende Salpetersäure, welche in der Kälte Toluol $C_6H_5.CH$ in Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2).CH_3$ umwandelt, erzeugt unter denselben Verhältnissen Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ viel Dinitroxylol $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. So grofs ist die Fähigkeit aromatischen Körper Nitroderivate zu bilden, dass selbst stark oxydirbare Körper, Bittermandelöl (ein Aldehyd), beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure nitrirt nicht oxydirt werden.

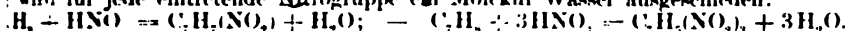
Die Nitrirung, d. h. die Ersetzung von Wasserstoff durch die Nitrogruppe NO_2, e stets im Kern, niemals in der Seitenkette.

Fast alle Nitrokörper lösen sich mehr oder weniger leicht in rauchender Sal säure, und eine allgemeine Darstellungsweise der Nitrokörper besteht daher einfach (den zu nitrirenden Körper in concentrirter Salpetersäure zu lösen, die Lösung nöth falls zu erwärmen und dann mit Wasser zu versetzen. Die Nitrokörper sind in W meist schwer löslich und fallen auf Zusatz von Wasser aus der salpetersauren sung aus.

Gewöhnlich benutzt man zum Nitriren rauchende Salpetersäure. Einige Körperkl (Phenole, Oxysäuren) nitriren sich aber so leicht, dass rauchende Salpetersäure sofo Di- oder Trinitroderivat liefert (Phenol C_6H_6O entzündet sich beim Uebergiefsen rauchender Salpetersäure). In solchen Fällen wendet man verdünnte Salpetersäur oder man löst den zu nitrirenden Körper in Eisessig oder Alkohol und giebt die th tische Menge starker Salpetersäure hinzu.

Um Di- oder Trinitroderivate zu erhalten, muss man die zu nitrirenden stanzen längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochen oder besser, man trägt ein Gemisch von (1 Thl.) rauchender Salpetersäure und (1—2 Thln.) concentrirter rauchender) Schwefelsäure ein. Nöthigenfalls sind die Substanzen mit der Sal Schwefelsäure zu kochen. Dann fällt man die Lösung mit Wasser. Die Schwefel

...i den Zweck, das beim Nitriren gebildete Wasser zu binden. Bei jeder Nitri-
... wird für jede eintretende Nitrogruppe ein Molekül Wasser ausgeschieden:


$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5(NO_2) + H_2O$; — $C_7H_8 + 3HNO_3 = C_7H_5(NO_2)_3 + 3H_2O$.

...h dieses Wasser wird natürlich die nitrirende Wirkung der ~~Schwefel~~säure abge- Salpeter
...ächt. Setzt man nun starke Schwefelsäure zu, so zieht letztere alles Wasser an sich. ...Körper der aromatischen Reihe verbinden sich leicht mit rauchender Schwefelsäure. ...dem überwiegt in dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure doch die Wir-...weise der ersteren Säure. BERTHELOT (*Bl.* 31, 354) erklärt diese Thatsache aus Umstande, dass beim Nitriren viel mehr Wärme frei wird, als bei der Vereinigung ...en Körpers mit Schwefelsäure. Ein Mol. Benzol C_6H_6 entwickelt bei der Bildung Nitrobenzol 36,6 Calor. bei der Vereinigung mit Schwefelsäure aber weniger als Calor.

Eine andere Methode zur Darstellung der höher nitrirten Produkte besteht darin, man die Substanzen kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen ...e erhitzt. Lange darf diese Einwirkung nicht fortgesetzt werden, weil sonst eine ...ennung der Substanz erfolgt. (CARIUS' Methode zur Bestimmung der Haloïde etc. ...ganischen Substanzen.)

Es ist nicht gelungen, mehr als vier Atome Wasserstoff in einer Substanz durch Nitro-...pen zu ersetzen.

Die Nitroderivate zeichnen sich durch einige allgemeine Eigenschaften aus. Sie sind ...oder röthlich gefärbt, schwer oder nicht flüchtig. Nur Mononitroderivate destilliren ...hen unzersetzt oder lassen sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Jedenfalls sieden Nitroderivate erheblich höher als die entsprechenden Chlor-, Brom- oder Jod-Substi-...tionsprodukte.

...nitroderivate sind weder für sich noch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die höher ...ten Körper verpuffen bei raschem Erhitzen.

Bei der Destillation mit Chlorkalklösung liefern Nitrokörper Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$, ...kenntlich am heftigen Geruch.

Reduktionsmittel wirken sehr leicht auf Nitrokörper ein. Eine directe (totale oder ...weise) Entziehung des Sauerstoffes aus der Nitrogruppe wird durch Natriumamalgam ...wirkt. Aehnlich wirkt alkoholische Kalilauge.

Allgemeiner ist die Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe. Diese Reak-...n wurde zuerst von ZININ (*A.* 44, 283) entdeckt und vermittelst Schwefelammonium ...geführt: $C_6H_5(NO_2) + 3H_2S = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O + 3S$.

Meist wendet man alkoholisches Schwefelammonium an. Auf Di- oder Trinitrokörper ...t es stufenweise ein, indem es eine Nitrogruppe nach der anderen zu Amido (NH_2) ...irt.

Auf Nitrokörper, welche aufserdem Haloïde (Chlor, Brom, Jod) im Kern enthalten, ...t der Schwefelwasserstoff nur dann reducirend ein, wenn die Nitrogruppe nicht neben ...Haloïd gelagert ist. Ist letzteres der Fall, so tritt eine Umsetzung des Haloïds ...en den Rest HS ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 76):


$C_6H_3Cl(NO_2)H(NO_2) + H_2S = C_6H_3(SH)(NO_2)H(NO_2) + HCl$

Chlor-m-Dinitrobenzol — Dinitro-Thiophenol


$C_6H(NO_2)HClHCl + 3H_2S = C_6H(NH_2)HClHCl + 2H_2O + 3S$

...-Nitro-m-Dichlorbenzol — (s)-m-Dichloranilin.

...er Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf Nitrokörper, erst bei Zusatz von etwas Ammo-...k beginnt die Reaktion. MERZ und WEITH (*Z.* 1869, 242) haben gefunden, dass bei ...genwart von Kupferpulver oder von platinirtem Kupfer der freie Schwefelwasserstoff ...irend wirkt.

Das eleganteste Reductionsmittel ist ein Gemenge von Zinn und concentrirter Salz-...e oder besser eine salzsaure Zinnchlorürlösung (LIMPRICHT, *B.* 11, 35). Wie BEIL-...N (*A.* 130, 242) zeigte, werden durch Zinn und Salzsäure sämmtliche Nitrogruppen ...Amidogruppen übergeführt. Es rührt dies daher, dass ein Dinitrokörper in Salzsäure ...öslich ist, wohl aber ein Nitro-Amidokörper, auf welchen dann das Gemenge von ...n und Salzsäure gleich weiter wirkt. Ist aber der Dinitrokörper von Anfang an gelöst ...z. B. in Alkohol), so gelingt es unter Anwendung der theoretischen Menge Zinn, die ...ktion auf halbem Wege stehen zu lassen und einen intermediären Nitroamidokörper ...erhalten (KEKULÉ, *Z.* 1866, 695).

Da die Amidokörper basische Eigenschaften haben, so pflegt bei der Reduction mit ...salzsäure eine völlige Lösung einzutreten. Das in Lösung gegangene Zinn wird (aus ...stark verdünnten oder durch Abdampfen von der überschüssigen Salzsäure befreiten ...keit) durch H_2S ausgefällt. — Die Reduktion mit Zinnchlorid ist besonders in ...en Fällen anzuwenden, wo das Reduktionsprodukt in Gegenwart von NH_3 unbeständig ...(Darstellung von Amidosalicylsäure etc.).

Aehnlich wie Zinnchlorür, aber viel schwächer, wirkt ein Gemenge von Zi Salzsäure oder Zink und Essigsäure.

Aehnlich wie Zinnchlorür wirkt das von BÉCHAMP (*A. ch.* [3], 42. 186) em Gemisch von Essigsäure und Eisenfeile; auch es reducirt alle Nitrogruppen. I gilt für Jodwasserstoffsäure, die man für sich oder gemengt mit (rothem) Phosp wendet. Statt dieser Säure kann man auch die Substanz mit Jodphosphor (P Wasser versetzen.

Cyankalium wirkt nur auf Di- und Trinitroderivate ein. Soweit die bis j sammelten Erfahrungen erkennen lassen (siehe Di- und Trinitrophenol) ersetzt da kalium den Sauerstoff der Nitrogruppe durch (zwei Atome) Cyan.

Ammoniumsulfit $(NH_4)_2SO_3$ reducirt das Nitronaphtalin zu Amidosul $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$.

Chlor-, brom- oder jodhaltige Substitutionsprodukte aus der aromatischen Reih sich leicht nitriren, häufig leichter als die Stammsubstanz. Dafür ist aber das Chlor eines Nitrokörpers sehr schwer und gelingt nur unter Anwendung eines Hülf (Zusatz von Jod, Antimonchlorür).

Von rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden die Nitrokörpe Nitrobenzol) nur in sehr hoher Temperatur (190—230°) angegriffen. Es entsteht tion und Substitution (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 204). $C_6H_5NO_2 + 6HBr = C_6$ $+ 2H_2O + 6Br$; — $C_6H_5NH_2 + Br_6 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$. . . .

Nitrokörper der Fettreihe. Einige wenige Fälle ausgenommen (Knallque gelingt es nicht, in der Fettreihe Nitrokörper durch Anwendung von Salpetersä zustellen. Meist dienen dazu Nitrite (KNO_2, $AgNO_2$), welche man auf Brom- od derivate einwirken lässt ($CH_3.J + AgNO_2 = CH_3.NO_2 + AgJ$).

Die Mononitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} unterscheiden sich isomeren Salpetrigsäure-Aethern durch eine höhere Dichte und einen bedeutend Siedepunkt. Von Reduktionsmitteln (Essigsäure und Eisen) werden sie in Amido (Alkoholbasen) übergeführt.

Diejenigen Dinitroderivate, in welchen beide Nitrogruppen an ein und Kohlenstoffatom gebunden sind, geben bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäu Stickstoffatome als Hydroxylamin NH_3O aus. (V. MEYER, *B.* 9, 701) $(CH_3)_2$. $+ 8H = (CH_3)_2CO + 2NH_3O + H_2O$.

Bei der Bildung von Nitrokörpern wird viel mehr Wärme frei als bei der von Salpetersäure-Aethern und selbst von Salpetersäure-Salzen (wie KNO_3). BER *A. ch.* [5], 9, 316.

Bei der Bildung von

Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$	werden	36,6	Calor.
Salpeteräther	$C_2H_5.NO_3$	„	6,2	„
Nitroglycerin	$C_3H_5(NO_3)_3$	„	14,7	„

entwickelt. Daraus erklärt sich, warum Nitrokörper von (wässerigen) Alkalien nic griffen werden, Salpetersäureaether aber leicht davon verseift wird (BERTHELOT, *Bl.*

Quantitative Bestimmung von Nitrokörpern (der aromatischen Reihe). (LIM *B.* 11, 35, 40).

a) Nicht flüchtige Körper. 0,2 g Substanz werden in einem 100 ccm-Fl mit 100 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn in concentrirter HCl gelöst und die nach dem Zusatz von 50 ccm concentrirter Salzsäure, auf ein Liter verdünnt Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wa und nimmt 10 ccm zur Analyse heraus. Diese werden mit Wasser verdünnt, mi säurelösung (180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz zu einem Liter gelöst) bis der Niederschlag sich gelöst hat und dann mit $^1/_{10}$ Jodlösung (12,7 g Jod in Jo zu einem Liter gelöst) und Stärke bis zur Blaufärbung titrirt.

b) Flüchtige Substanzen. Die Substanz wird in einem Röhrchen vo Weite und 3 cm Länge abgewogen und in ein 13—15 mm weites und 20 cm lang eingeführt. Man giebt 10 ccm titrirte Zinnchlorürlösung hinzu, schmilzt das äuße zu und erhitzt im Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Röhreninhal 100 ccm-Fläschchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und pipettirt 10 ccm z lyse heraus.

11. **Salpetrige Säure.** Dient als specifisches Reagenz zur Zerlegung von Ai pern. Man bereitet die Säure durch Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpe (spec. Gew. = 1,35). Körper, welche die NH_2-Gruppe enthalten, werden (in w Lösung) von salpetriger Säure derart zersetzt, dass die NH_2-Gruppe gegen Hydro getauscht wird.



$$C_2H_5.NH_2 + H_2O = C_2H_5(OH) + NH_3.$$

frei werdende Ammoniak zerfällt dann weiter, mit der salpetrigen Säure, in Stick- und Wasser. Auch die neuauftretende Substanz unterliegt oft einer weiteren Ein- ung der salpetrigen Säure. Im obigen Beispiel z. B.:



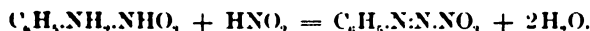
$$C_2H_5.OH + NHO_2 = C_2H_5.NO_2 \text{ (Salpetrigäther) } + H_2O.$$

Abweichend verhalten sich die Amidokörper der aromatischen Reihe nur insofern, als hnen unter gewissen Umständen die salpetrige Säure substituirend einwirkt. Lässt salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung eines Amidokörpers einwirken, so eht ein Diazoamidoderivat (Griess):



$$2C_6H_5.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5.N:N.NH(C_6H_5) + 2H_2O.$$

Leitet man salpetrige Säure über das im Wasser vertheilte salpetersaure Salz eines okörpers, so entsteht ein Diazoderivat (Griess):



$$C_6H_5.NH_2.NHO_3 + HNO_2 = C_6H_5.N:N.NO_3 + 2H_2O.$$

Auf tertiäre Amine NR_3 (z. B. Trimethylamin $N(CH_3)_3$) ist salpetrige Säure ohne irkung (Heintz, *A.* 138, 300). Mit Imidkörpern (NH-Imid) NR_2H (d. h. solchen, e nur ein Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten) verbindet sich salpetrige Säure itrosokörpern: $NHR_2 + HNO_2 = N(NO)R_2 + H_2O$.

Nitrosokörper. Die Nitrosokörper enthalten die Gruppe NO, am häufigsten gebun- n Stickstoff: $(C_2H_5)_2N(NO)$ — Nitrosodiäthylamin). Sie lassen sich aber nur aus n von basischem Charakter darstellen (Baeyer, *B.* 2, 682): Succinimid $C_4H_4O_2.NH$ Benzanilid $C_7H_5O.NH(C_6H_5)$, Körper von mehr saurem Charakter, liefern keine soderivate. Je stärker basisch das Imid ist, aus welchem der Nitrosokörper ent- en, um so beständiger ist auch letzterer. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essig- gehen die Nitrosokörper in Hydrazine $R_2.N.(NH_2)$ über (E. Fischer, *A.* 190, 147). Mit Phenol C_6H_6O und Oxyphenolen $C_6H_6O_2$ verbindet sich (wässerige) salpetrige unter Bildung von Nitrosoderivaten, in welchen aber die NO-Gruppe im Kern lten ist: Nitrosophenol $C_6H_4(NO)(OH)$. Diese Nitrosophenole sind intermediäre ukte zwischen den Phenolen und ihren Nitroderivaten. Nitrosophenol geht durch lation in Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ über, und bei der Reduktion giebt es, wie Nitro- l, Amidophenol.

Für die Darstellung der Nitrosophenole empfehlen Stenhouse und Groves (*A.* 188,* eine Lösung von N_2O_3 in concentrirter Schwefelsäure. (200 g Salpetersäure (spec. = 1.31) werden mit As_2O_3 erwärmt und die Gase in 250 g H_2SO_4 aufgefangen. Man die Nitritlösung und setzt so viel H_2SO_4 hinzu, dass in 100 Thln. Lösung 15 Thle. enthalten sind).

In ätherischer Lösung verbinden sich Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und Orcin $C_7H_6(OH)_2$ salpetriger Säure zu complicirten Azoverbindungen.

Reaktion auf Nitrosokörper. Man löst die Substanz in überschüssigem Phenol und wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Masse färbt sich und nimmt auf Zu- em Wasser und Kalilauge eine intensive blaue Farbe an (Liebermann, *B.* 7, 248; rz. *B.* 7, 966).

12. **Chlor.** Das Chlor verbindet sich mit ungesättigten Körpern direct. Auf Alkohole t es oxydirend, d. h. es entzieht ihnen Wasserstoff. $C_2H_6O + Cl_2 = C_2H_4O$ (Aldehyd) HCl.

Am gewöhnlichsten wirkt Chlor substituirend ein, d. h. es ersetzt den Wasserstoff.

Das freie Chlor wirkt träge auf organische Substanzen ein. Seine Wirkung wird erheblich gesteigert, sobald man im Sonnenlicht operirt. Häufig bewirkt auch eine mung des zu chlorirenden Körpers eine Beschleunigung der Reaktion. Grimaux 5, 22) fand, dass mit Chlor gesättigtes Chloroform das Benzol C_6H_6 in Hexachlorid Cl_6 und Naphtalin in Tetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ umwandelt (100 Thle. Chloroform lösen ° 25 g und bei 10° 25 g Chlor).

Damoiseau (*Bl.* 27, 113) beschleunigt die Substitution dadurch, dass er die zu chlo- de Substanz mit Chlor über auf 250—400° erhitzte Thierkohle leitet. (Letztere be- t man durch Glühen von getrocknetem Blut mit Pottasche, Auslaugen der Masse mit er und erneutes Glühen).

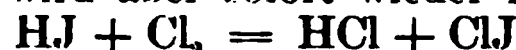
Statt des freien Chlors ist es oft zweckmäßig Chlor in statu nascendi einwirken zu , und dann kocht man die Substanz mit einem Gemenge von $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder , und Salzsäure; ähnlich wirkt Chlorkalklösung. Auf Körper von negativer Natur m) wirkt Chlor viel schwerer ein als auf indifferente Körper oder solche von basi- Natur. Um Säuren zu chloriren, erhitzt man die Substanz mit der Chlormischung geschmolzenen Rohr, oder man nimmt einen Körper zu Hülfe, der als Ueberträger hlors dient (Jod, Antimonchlorid, Molybdänchlorid).

H. **Müller** (*J.* 1862, 414) fand, dass die Einwirkung des Chlors viel rascher u gleichmäfsiger erfolgt, wenn der Substanz nur wenig Jod zugesetzt wird. Das Ch erzeugt dann zunächst Chlorjod, welches ganz wie Chlor einwirkt:



$$C_6H_6 + Cl + J = C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ.$$

Der freiwerdende Jodwasserstoff wird aber sofort wieder in Chlorjod übergeführt:



$$HJ + Cl_2 = HCl + ClJ$$

und die chlorirende Wirkung des Chlorjods beginnt aufs neue. Eine kleine Menge J kann daher fortwährend als Chlorüberträger dienen. Lässt man das Chlorjod in höhe Temperatur (bis zu 350°) einwirken, so erfolgt eine totale Chlorirung der Substanz, me unter Abspaltung von Chlorkohlenstoff (CCl_4, C_2Cl_6 ...) (**Krafft**, **Merz**, *B.* 8, 12 **Ruoff**, *B.* 9, 1483; **Krafft**, *B.* 10, 801).

Ein noch wirksamerer Chlorüberträger als Jod ist das Antimonchlorür $SbCl_3$. bildet zunächst Antimonchlorid $SbCl_5$, und dieses wirkt sehr leicht chlorirend ein (**Müller**, *J.* 1862, 416) $C_6H_6 + SbCl_5 = C_6H_5Cl + SbCl_3 + HCl$. Leitet man weiter Ch ein, so entsteht wieder $SbCl_5$, dieses giebt sofort zwei Atome Chlor ab etc. Eine schöpfende Chlorirung des Benzols unter gewöhnlichem Druck ist mit Jod nicht ausfül bar, gelingt aber sehr leicht bei Anwendung von Antimonchlorid (vgl. **Ruoff**, *B.* 9, 148

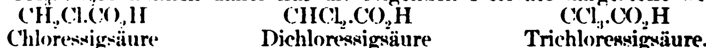
Benutzt man Jod als Chlorüberträger, so bilden sich fast stets kleine Mengen jodh tiger Nebenprodukte, die schwer aus dem gechlorten Körper zu entfernen sind. **Aronhe** (*B.* 8, 1400; 9, 1788) benutzt daher Molybdänchlorid $MoCl_5$ als Chlorüberträg Dasselbe wirkt lebhaft und rasch, bewirkt eine sehr gleichförmige, stufenweise Chlorir und lässt sich aus dem Reaktionsprodukt leicht entfernen.

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sind sehr beständig: sie werden beim Koch mit Wasser nicht zersetzt und geben mit Silberlösung keinen Niederschlag von Chlorsilb Weit unbeständiger sind jene Chlorderivate der Fettreihe, welche zugleich Sauerst enthalten (gechlorte Säuren, Ketone etc.). Dieselben zersetzen sich beim Kochen m starken Basen oder Silberoxyd und häufig sogar beim Kochen mit Wasser. Bei all diesen Zersetzungen tritt das Chlor als Chlormetall (resp. HCl) aus. Hängt das Chl atom an einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome, so wird der Körper sch durch kaltes Wasser zersetzt, $CH_3.COCl$ (Chloracetyl) $+ H_2O = HCl + CH_3.CO_2H$ (Ess säure).

Alle brennbaren chlorhaltigen Substanzen färben die Flamme grün.

Alle Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalt zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus und tauschen nur sehr schwer (etwa dur Schmelzen mit Aetzkali) das Chlor aus.

Das Chlor substituirt nur den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff. Aus d Essigsäure $CH_3.CO_2H$ können daher nur die folgenden Derivate dargestellt werden:



$CH_2Cl.CO_2H$	$CHCl_2.CO_2H$	$CCl_3.CO_2H$
Chloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure.

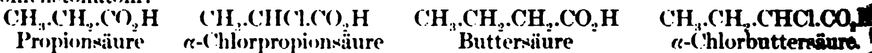
Der Eintritt von Chlor in das Molekül eines Körpers aus der aromatischen Rei erfolgt nach bestimmten Gesetzen:

1. Wirkt das Chlor in höherer Temperatur ein, so geht es in die Seitenkette, — i niederer Temperatur, oder in Gegenwart von Jod, tritt es in den Kern ein.

2. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt bei einem Monoderivat des Benzo welches die Gruppen SO_3H, CO_2H oder NO_2 enthält, an der Metastelle, bei allen übrig Monoderivaten vorzugsweise an der Parastelle und nur in kleinerer Menge an der Orth stelle.

Für die Fettreihe lassen sich nicht so allgemeine Regeln aufstellen. Am häufigst beobachtet man Folgendes:

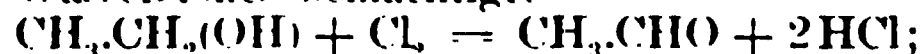
1. Beim Chloriren einer Säure geht das Chlor an das dem Carboxyl zunächst gelege Kohlenstoffatom:



$CH_3.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CHCl.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$
Propionsäure	*α*-Chlorpropionsäure	Buttersäure	*α*-Chlorbuttersäure.

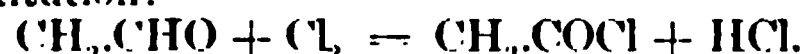
2. Etwas Aehnliches findet man beim Chloriren anderer sauerstoffhaltiger Körper: Chlor geht vorzugsweise an das mit Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom.

Beim Chloriren von Aether $(C_2H_5)_2O$ z. B. entsteht Monochloräther: $CH_3.CHCl.O.C_2$ Daher wirkt das Chlor auch auf Alkohole nicht chlorirend ein, indem es sich des be Hydroxyl befindlichen Wasserstoffes bemächtigt:



$$CH_3.CH_2(OH) + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl;$$

und nun erst erfolgt Substitution:

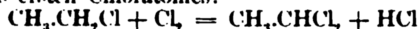


$$CH_3.CHO + Cl_2 = CH_3.COCl + HCl.$$

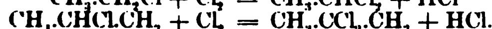
3. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} geht das Ch vorzugsweise an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom. Zwar erhält man beim Chlori von Propan C_3H_8 normales Chlorpropyl $CH_3.CH_2.CH_2Cl$, aber nebenbei entsteht a

läres Chlorpropyl $CH_3.CHCl.CH_3$. Isobutan $(CH_3)_3CH$ giebt mit Chlor nur ter-Butylchlorid $(CH_3)_3.CCl$ (BUTLEROW).

Tritt ein zweites Chloratom in das Molekül eines Körpers ein, so lagert es sich in die Nähe des ersten Chloratomes:

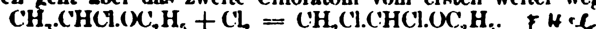


$$CH_3.CH_2Cl + Cl_2 = CH_3.CHCl_2 + HCl$$



$$CH_3.CHCl.CH_3 + Cl_2 = CH_3.CCl_2.CH_3 + HCl.$$

deren Fällen geht aber das zweite Chloratom vom ersten weiter weg:



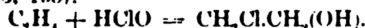
$$CH_3.CHCl.OC_2H_5 + Cl_2 = CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5.$$

hieden von der Wirkungsweise des freien Chlors ist jene des Chlors bei Gegen-von Jod, d. h. des Chlorjods. So geht Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$ beim Be-ln mit Chlor in Acetonchlorid $CH_3.CCl_2.CH_3$ über, bei der Einwirkung von Chlorjod st aber Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$.

Die isomeren Chlorderivate werden durch die Buchstaben α, β etc. unterschieden, man hierbei von rechts nach links zählt:

$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$	$CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$	$CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$
α-Chlorbuttersäure	β-Chlorbuttersäure	γ-Chlorbuttersäure.

Unterchlorige Säure. Die unterchlorige Säure lagert sich direct an ungesättigte er an (CARIUS, *A.* 126, 195):



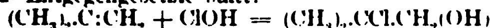
$$C_2H_4 + HClO = CH_2Cl.CH_2(OH).$$

ei geht das Hydroxyl meist an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom (MARKOWNI-K. S. 23):



$$CH_3.CH:CH_2 + ClOH = CH_3.CH(OH).CH_2Cl.$$

findet auch das Entgegengesetzte statt:



$$(CH_3)_2.C:CH_2 + ClOH = (CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$$

HENRY (*B.* 9, 1033) glaubt daher den Satz aufstellen zu können: die Gruppe $:CH_2$ verbindet sich mit HClO zu $-CHCl.CH_2(OH)$.

ur Darstellung von unterchloriger Säure füllt man Flaschen von einem Liter mit luftfreiem Chlorgase und setzt dann jeder Flasche im Dunkeln 15 g vorher erhitzt gewesenes, und mit wenig Wasser angerührtes, gelbes Quecksilberoxyd. Die Flaschen werden mit gläsernen Stöpseln verschlossen und geschüttelt, nach unde ist die Reaktion beendet, und man benutzt direct die 2–3 % HClO haltende g (CARIUS).

ine Anlagerung von HClO an ungesättigte Säuren ist auch derart ausgeführt wor-lass man die Säuren in überschüssiger Soda löste und dann Chlor einleitete.

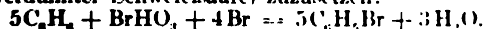
leichkalk wirkt (in wässeriger Lösung) chlorirend, namentlich auf Säuren. Benzoë-geht beim Kochen mit Chlorkalklösung in gechlorte Benzoësäuren über.

ei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung wird Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ t.

Chromylchlorid, $CrO_2.Cl_2$. Chromylchlorid wirkt auf organische Substanzen sehr ein; häufig unter Verkohlung und sogar Entzündung. Zweckmäßig wird das Chromyl-l mit Eisessig verdünnt. Es wirkt dann gleichzeitig oxydirend und chlorirend ein TANJEN, *B.* 2, 632). Benzol C_6H_6 geht damit in Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ über, aphtalin entsteht Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$, aber Toluol C_7H_8 wird nur zu säureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ oxydirt (C.) — Nach ETARD (*J.* 1877, 326) wird Toluol hromylchlorid in Bittermandelöl C_7H_6O und Benzylchlorid C_7H_7Cl übergeführt; ol in Nitrotoluchinon $C_7H_5(NO_2)O_2$. — Er erklärt die Wirkung des Chromyl-s durch das Schema: $4CrO_2Cl_2 = 2CrCl_3 + 2CrO_3 + O_2 + Cl_2$. Dabei wirkt dem Sauerstoff auch noch das Chromsäureanhydrid oxydirend (*Bl.* 28, 276).

Brom. Das Brom verhält sich organischen Substanzen gegenüber genau wie Chlor, irkt es schwächer ein, und deshalb ist, zur erfolgreichen Bromirung, bei höherer ratur und höherem Druck zu arbeiten. Die zu bromirenden Substanzen werden m Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Um den hierbei entstehenden Druck das Auftreten von HBr bedingt) zu vermindern, setzt man dem Gemenge von Sub-und Brom etwas Wasser hinzu. Ein Zusatz von viel Wasser könnte indessen ver-n, dass das Brom nebenbei auch oxydirend auf die Substanz einwirkt.

m das Einschmelzen in Röhren zu umgehen, empfiehlt DAMOISEAU (*Bl.* 27, 114) menge von Brom und Substanz auf bis zu 250—400° erhitzte Thierkohle zu tröpfeln. RAFFT (*B.* 8, 1044) fand es für die Darstellung von gebromtem Benzol C_6H_5Br mäßig, dem Gemenge von Brom und Benzol Bromsäure (d. h. ein Gemenge von bromat und verdünnter Schwefelsäure) zuzusetzen:



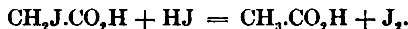
$$5C_6H_6 + BrHO_3 + 4Br = 5C_6H_5Br + 3H_2O.$$

h. etwas mehr Bromat und etwas weniger freies Brom anzuwenden, als theoretisch rlich ist.

Das Verhalten der gebromten Derivate entspricht vollkommen jenem der correspo direnden Chlorderivate, nur haben die Bromderivate einen höheren Siedepunkt, sind al weniger flüchtig und leichter zersetzbar. Sie gehen leichter doppelte Zersetzungen ei wie die Chlorderivate.

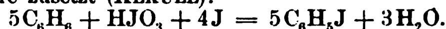
Die Vertretung des Wasserstoffs durch Brom erfolgt wie jene durch Chlor. In Kö pern der aromatischen Reihe wird also bei höherer Temperatur der Wasserstoff in de Seitenkette, — bei niederer Temperatur oder bei Gegenwart von Jod im Kern vertreten GUSTAVSON (*Ж.* 9, 213) beobachtete, dass in Gegenwart von Bromaluminium, das Bro allen Wasserstoff im Kern der Carbüre C_nH_{2n-6} ersetzt, und zwar schon bei 0°. Au Benzol entsteht sofort Perbrombenzol C_6Br_6, aus Toluol Pentabromtoluol $C_6Br_5CH_3$, au Mesitylen Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$.

16. **Jod.** Das Jod verbindet sich direct mit ungesättigten Substanzen; die Vereinigung erfolgt aber viel träger als bei Brom oder Chlor. Jod wirkt für gewöhnlich nicht substituirend auf organische Körper ein. Es erklärt sich dies aus der Thatsache, dass die Jodderivate beim Erhitzen mit Jodwasserstoff ihr Jod gegen Wasserstoff austauschen (KEKULÉ, *A.* 131, 221):



$$CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2.$$

Eine Jodirung ist also nur dann möglich, wenn der beim Jodiren freiwerdende Jodwasserstoff sofort gebunden wird. Es kann dies geschehen, wenn man dem Gemenge von Substanz und Jod Jodsäure zusetzt (KEKULÉ):

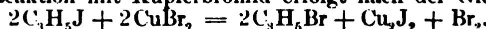


$$5C_6H_6 + HJO_3 + 4J = 5C_6H_5J + 3H_2O.$$

Speciell für Körper der aromatischen Reihe ist es bequemer, statt der Jodsäure Quecksilberoxyd anzuwenden (HLASIWETZ, WESELSKY, *A.* 154, 132). Die Reaktion gelingt leicht mit Phenolen und Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$, sie bleibt ganz aus bei Körpern der Fettreihe (WESELSKY, *A.* 174, 99). Zur Ausführung der Jodirung löst man die Substanz in Alkohol von 90% und setzt abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd zu. Die Reaktion erfolgt nicht nach einer einfachen Gleichung wie: $2C_6H_6O + 4J + HgO = 2C_6H_5J + HgJ_2 + H_2O$. Beim Kochen von Alkohol mit Quecksilberoxyd und Jod entsteht Quecksilberjodat und Letzteres wirkt im Verein mit Jod auf die organischen Substanzen jodirend ein (LIPPMANN, *B.* 7, 1773).

Jodderivate können aus Chlorderivaten dargestellt werden durch Erhitzen derselben mit Jodkalium. Statt des Letzteren kann oft erfolgreicher Jodwasserstoffsäure angewandt werden, doch hat man dabei zu berücksichtigen, dass bei überschüssigem Jodwasserstoff und zu hoher Temperatur beim Erhitzen das eingetretene Jod weiter gegen Wasserstoff ausgewechselt wird (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). — Das Umgekehrte — Ueberführung einer Jodverbindung in eine Chlorverbindung — gelingt am häufigsten durch Erhitzen mit Sublimat $HgCl_2$ in wässeriger oder ätherischer Lösung (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576) oder in alkoholischer Lösung (OPPENHEIM, *A.* 140, 207).

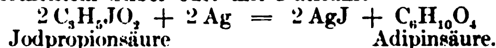
Die Umwandlung einer Jodverbindung in die entsprechende Bromverbindung gelingt durch Kochen der Jodverbindung mit Alkohol und dem in Alkohol löslichen Kupferbromid (OPPENHEIM, *B.* 3, 442). Quecksilberbromid wirkt nur bei Gegenwart von Aceton auf Jodverbindungen ein, weil es in Aceton löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Die Reaktion mit Kupferbromid erfolgt nach der Gleichung:



$$2C_3H_5J + 2CuBr_2 = 2C_3H_5Br + Cu_2J_2 + Br_2.$$

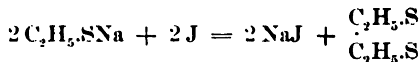
Es wird also Brom frei, welches secundäre Reaktionen bewirken kann.

Den Jodderivaten kann zuweilen das Jod direkt entzogen werden und zwar durch Erhitzen mit fein vertheiltem Silber oder mit Natrium:



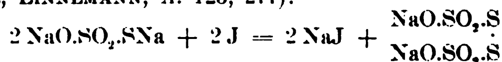
$$\underset{\text{Jodpropionsäure}}{2C_3H_5JO_2} + 2Ag = 2AgJ + \underset{\text{Adipinsäure.}}{C_6H_{10}O_4}$$

Das Jod wirkt unter Umständen oxydirend. Es eignet sich besonders um denjenigen Schwefelkörpern, welche den Rest HS enthalten, den Wasserstoff zu entziehen: aus Thiohydraten entstehen dann Bisulfide. Man wendet zu diesem Zweck die (Natrium-)Salze der Thiokörper an:



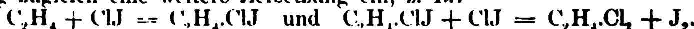
$$2C_2H_5.SNa + 2J = 2NaJ + \begin{matrix} C_2H_5.S \\ \vdots \\ C_2H_5.S \end{matrix}$$

Die Reaktion entspricht also vollständig der bekannten Einwirkung von Jod auf Natriumhyposulfit (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 277):



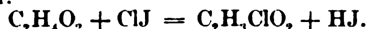
$$2NaO.SO_2.SNa + 2J = 2NaJ + \begin{matrix} NaO.SO_2.S \\ \vdots \\ NaO.SO_2.S \end{matrix}$$

17. **Chlorjod** ClJ. Verbindet sich mit ungesättigten Körpern direkt. Dabei tritt aber häufig zugleich eine weitere Zersetzung ein, z. B.:



$$C_2H_4 + ClJ = C_2H_4.ClJ \quad \text{und} \quad C_2H_4.ClJ + ClJ = C_2H_4.Cl_2 + J_2.$$

in diesem Falle nur dann eine Addition von Chlorjod zu bewirken, wenn man wässeriger Lösung anwendet. Das freie Chlorjod wirkt auf gesättigte Körper e chlorirend ein:



$$C_2H_4O_2 + ClJ = C_2H_3ClO_2 + HJ.$$

Indirekte Oxydation.

ı einen Körper ein Atom Sauerstoff anzulagern, ersetzt man in demselben n Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod und tauscht dann das Haloïd ·oxyl aus. Diese Reaktion ist von allgemeinster Anwendbarkeit.

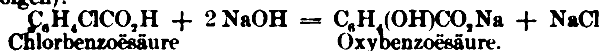


$$l_2 = CH_3Cl + HCl; — II. CH_3Cl + H_2O = CH_3(OH) + HCl.$$



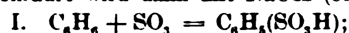
$$+ Br_4 = C_4H_4Br_2O_4 + 2HBr; — II. C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2HBr.$$

Haloïd nur locker am Kohlenstoff gebunden, so kocht man den Körper mit l Silberoxyd. Dadurch wird sofort alles Haloïd als unlösliches Haloïdsilber en. Oder man kocht mit Kali- oder Natronlauge (wässeriger oder alkoholischer). n Fällen genügt es, die Substanz mit viel Wasser zu kochen; Glykolsäure llt man z. B. am bequemsten dar durch Kochen von Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$ asser. Ist der Körper sehr resistent, so erhitzt man ihn mit viel Wasser im zenen Rohr. Sehr beständige Haloïdderivate — die meisten Substitutionspro- iromatischen Reihe gehören hierher — zerlegt man durch Schmelzen mit Aetz- esser mit Aetznatron (da beim Schmelzen mit Aetzkali oft molekulare Um- erfolgen):

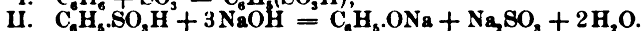


$$\underset{\text{Chlorbenzoësäure}}{C_6H_4ClCO_2H} + 2NaOH = \underset{\text{Oxybenzoësäure.}}{C_6H_4(OH)CO_2Na} + NaCl$$

en Wasserstoff im Molekül der zu oxydirenden Substanz durch ein Haloïd zu inn man auch den Schwefelsäurerest SO_3H einführen. (Letzteres gelingt leicht ndeln der Substanz mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure). Die ent- ılfonsäure wird dann mit NaOH (oder KOH) verschmolzen:



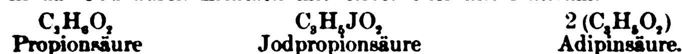
I. $C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5(SO_3H)$;



II. $C_6H_5.SO_3H + 3NaOH = C_6H_5.ONa + Na_2SO_3 + 2H_2O$.

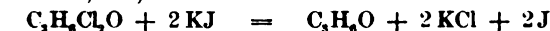
ler indirekten Anlagerung von Sauerstoff ist besonders bequem in der aroma- be ausführbar.

kte Wasserstoffentziehung. Man ersetzt den Wasserstoff durch Jod und ın das Jod durch Erhitzen mit Silber oder mit Natrium.



$C_3H_6O_2$	$C_3H_5JO_2$	$2(C_3H_5O_2)$
Propionsäure	Jodpropionsäure	Adipinsäure.

wei Atome Chlor oder Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome so können dieselben durch bloſses Erhitzen mit Jodkalium herausgenommen 'ARTS, *Z.* 1868, 257):





$$\underset{\text{Dichlorhydrin}}{C_3H_6Cl_2O} + 2KJ = \underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_6O} + 2KCl + 2J$$





$$\underset{\text{Dibrombernsteinsäure}}{C_4H_4Br_2O_4} + 2KJ = 2KBr + \underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + 2J.$$

fürchten, dass das freiwerdende Jod eine secundäre Reaktion bewirkt, so setzt emenge von Substanz und Jodkalium fein zertheiltes Kupfer hinzu (BERTHELOT,).

ide Haloïde an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, so werden sie icht eliminirt:

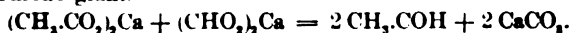


$$CHCl_2.CO_2H + 2KJ = CHJ_2.CO_2H + 2KCl.$$

II. Reduktionen.

ı Reduktionen rechnen wir: 1. Entziehung von Sauerstoff; — 2. Anlagerung stoff; — 3. Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff.

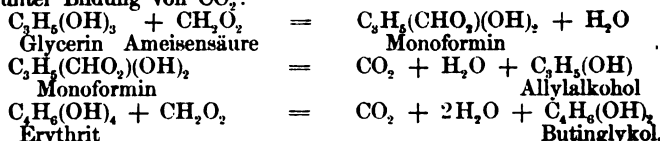
hung von Sauerstoff. Gesättigte einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$ Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-8}O$ übergeführt, wenn man ihre Calciumsalze ımformiat glüht.



$$(CH_3.CO_2)_2Ca + (CHO_2)_2Ca = 2CH_3.COH + 2CaCO_3.$$

omigen (gesättigten) Alkohole verlieren beim Kochen mit Ameisensäure H_2O_2 (HENNINGER, *B.* 7, 264). Aus einem n-basischen Alkohol entsteht ı n—2basischer Alkohol. Die Reaktion ist nur möglich, wenn der Alkohol

sich zunächst mit der Ameisensäure verbindet. Der entstandene Ameisensäure-A zerfällt dann unter Bildung von CO_2:

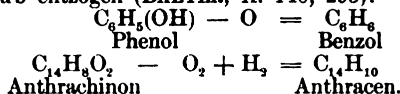


$$C_3H_5(OH)_3 + CH_2O_2 = C_3H_5(CHO_2)(OH)_2 + H_2O$$
Glycerin Ameisensäure — Monoformin

$$C_3H_5(CHO_2)(OH)_2 = CO_2 + H_2O + C_3H_5(OH)$$
Monoformin — Allylalkohol

$$C_4H_6(OH)_4 + CH_2O_2 = CO_2 + 2H_2O + C_4H_6(OH)_2$$
Erythrit — Butinglykol.

2. Den Phenolen und Chinonen in der aromatischen Reihe wird der Sauerstoff d Glühen mit Zinkstaub entzogen (BAEYER, *A.* 140, 295):



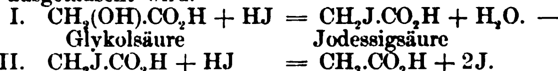
$$C_6H_5(OH) - O = C_6H_6$$
Phenol — Benzol

$$C_{14}H_8O_2 - O_2 + H_2 = C_{14}H_{10}$$
Anthrachinon — Anthracen.

Bei den Phenolen besteht die Reaktion in einer einfachen Sauerstoffentziehung. Chinone liefern mit Zinkstaub den zugehörigen Kohlenwasserstoff, indem sie den erfo lichen Wasserstoff einem anderen Moleküle des Chinons entnehmen.

Die Reduktion mit Zinkstaub wird so ausgeführt, dass man die möglichst r (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 327) Substanz mit 30—50 Thln. Zinkstaub mi das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt und Zinkstaub (einige Zoll weit) darauf giebt. Man erzeugt durch Aufklopfen der Röhre nicht zu enge Rinne, erhitzt erst den reinen Zinkstaub zum schwachen Rothglühen dann nach und nach das Gemisch (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 297).

3. Ein ganz allgemein anwendbares Mittel zur Entziehung des Sauerstoffes au Hydroxylgruppe OH (nur nicht im Carboxyl CO.OH) ist Jodwasserstoff. Die Rea beruht darauf, dass die Hydroxylgruppe zunächst gegen Jod und das Jod dann w gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

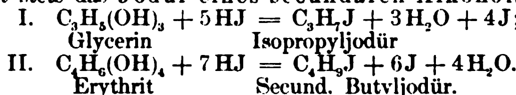


$$\text{I.}\quad CH_2(OH).CO_2H + HJ = CH_2J.CO_2H + H_2O. —$$
Glykolsäure — Jodessigsäure

$$\text{II.}\quad CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + 2J.$$

Zur Ausführung der Reaktion benutzt man überschüssige gesättigte Jodwasser säure. Je stärker diese Säure ist, um so leichter erfolgt die Reduktion. Die Wir des Reagenzes wird gesteigert, wenn man der Säure noch (rothen) Phosphor zusetzt. frei werdende Jod geht dann wieder in HJ über, und man kann daher mit einer derselben Menge Säure viel mehr Substanz reduciren.

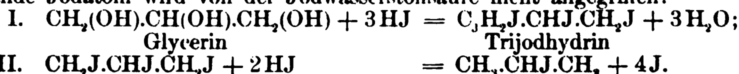
Beim Kochen von mehratomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O_x$ mit überschüssiger Jodwa stoffsäure entsteht stets das Jodür eines secundären Alkohols $C_nH_{2n+2}O$.



$$\text{I.}\quad C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 4J;$$
Glycerin — Isopropyljodür

$$\text{II.}\quad C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 6J + 4H_2O.$$
Erythrit — Secund. Butyljodür.

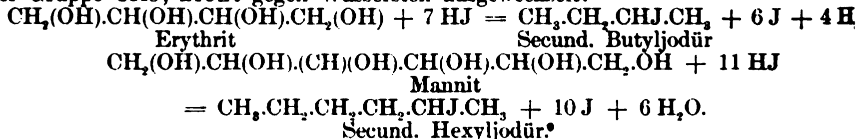
Zunächst verbindet sich auch hier der Alkohol mit HJ zu dem entsprechenden J das Letztere wird aber im Momente der Bildung gleich weiter zerlegt, und nur da CH haftende Jodatom wird von der Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen:



$$\text{I.}\quad CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 3HJ = CH_2J.CHJ.CH_2J + 3H_2O;$$
Glycerin — Trijodhydrin

$$\text{II.}\quad CH_2J.CHJ.CH_2J + 2HJ = CH_3.CHJ.CH_3 + 4J.$$

Bei vier- bis sechsatomigen Alkoholen wird nur ein, und zwar das vorletzte Joda der Gruppe CHJ, nicht gegen Wasserstoff ausgewechselt:



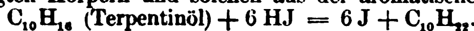
$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 7HJ = CH_3.CH_2.CHJ.CH_3 + 6J + 4H$$
Erythrit — Secund. Butyljodür

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH + 11HJ$$
Mannit

$$= CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3 + 10J + 6H_2O.$$
Secund. Hexyljodür.

Statt der wässerigen Jodwasserstoffsäure ist es zuweilen bequemer ein Gemenge von phosphor PJ_3 und Wasser anzuwenden.

Unter Anwendung eines großen Ueberschusses (80—100 Thle. auf 1 Thl. Subs an höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,026 bei 14°; 10 Ccm. d Säuren halten 13,6 g HJ) und hoher Temperatur (275—280°) hat BERTHELOT (*Bl.* 10, nicht nur gesättigte Alkohole, Basen, sondern auch Säuren schliesslich in Kohlenwa stoffe C_nH_{2n+2} übergeführt (*Bl.* 9, 8, 91, 104, 178, 265, 455; 11, 3, 98). Das Gl gelang mit ungesättigten Körpern und solchen aus der aromatischen Reihe:



$$C_{10}H_{16}\ (\text{Terpentinöl}) + 6HJ = 6J + C_{10}H_{22}.$$

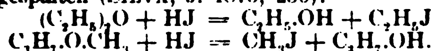
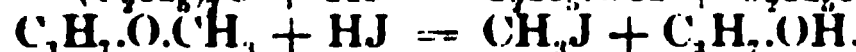
Die Jodwasserstoffsäure wird dadurch zu einem allgemeinen Mittel, um von einem Körper mit einer beliebigen Anzahl von Kohlenstoffatomen zum Grenzkohlenwasserstoff C_nH_{2n+2}, mit gleichviel Kohlenstoffatomen, überzugehen.

Weitere Anwendungen der Jodwasserstoffsäure. 1. Zur Reduktion von Nitroverbindungen. Die Jodwasserstoffsäure führt sämmtliche Nitrogruppen in Amidogruppen über.

2. Die Darstellung von Alkoholjodüren gelingt sehr leicht dadurch, dass man die Alkohole bei 0° mit Jodwasserstoffgas sättigt und dann erhitzt.

3. Chlor- und Bromderivate setzen sich mit HJ um in Jodderivate und HCl, resp. HBr.

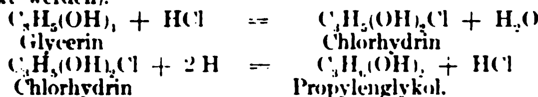
4. Zusammengesetzte Aether werden durch HJ leicht gespalten unter Bildung von Alkoholjodür (BERTHELOT, *Bl.* 7, 58). $C_2H_3O_2.C_2H_5$ (Essigäther) + HJ = $C_2H_4O_2$ (Essigsäure) + C_2H_5J (Jodäthyl). Sogar die einfachen und gemischten Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$, welche sich sehr indifferent verhalten, werden beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in siedender Temperatur gespalten (SILVA, *J.* 1875, 250):

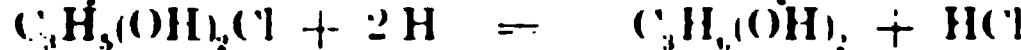



$$(C_2H_5)_2O + HJ = C_2H_5.OH + C_2H_5J$$
$$C_2H_5.O.CH_3 + HJ = CH_3J + C_2H_5.OH.$$

(Bei einem gemischten Aether verbindet sich das Jod mit dem kohlenstoffärmsten Alkoholradikal.)

Indirekte Reduktion. Eine andere Methode zur Entfernung des Sauerstoffes aus der Hydroxylgruppe besteht darin, dass man die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und dann das Chlor gegen Wasserstoff austauscht (vermittelst Natriumamalgam). (Die Ersetzung des Hydroxyls durch Chlor kann bei Alkoholen durch HCl, sonst allgemein durch PCl_5 bewirkt werden).






$$C_3H_5(OH)_3 + HCl = C_3H_5(OH)_2Cl + H_2O$$
Glycerin — Chlorhydrin
$$C_3H_5(OH)_2Cl + 2H = C_3H_6(OH)_2 + HCl$$
Chlorhydrin — Propylenglykol.

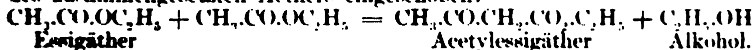
Natrium. Das Natrium wird benutzt, um organischen Verbindungen Haloïde oder Sauerstoff zu entziehen, oder die Haloïde gegen Wasserstoff auszuwechseln, oder den Substanzen direkt Wasserstoff zuzuführen.

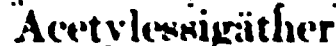
Das metallische Natrium wendet man hauptsächlich nur an:

1. um Haloïdverbindungen das Haloïd zu entziehen: $2C_6H_5Br + 2Na = (C_6H_5)_2 + 2NaBr$;

2. zum Nachweise der Hydroxylgruppe. Alle Körper, welche die Gruppe HO enthalten, entwickeln auf Zusatz von Natrium Wasserstoff. In Säuren, welche außer dem Carboxyl CO.OH, noch ein Hydroxyl enthalten, wird selbst durch Alkalien meist nur der Wasserstoff des Carboxyls gegen Metall ausgewechselt. Ein solches Salz (z. B. Natriumlactat $CH_3.CH(OH).CO_2.Na$) entwickelt aber mit Natrium Wasserstoff (unter Bildung von $CH_3.CH(ONa).CO_2Na$). Organische Körper, welche den Schwefelwasserstoffrest HS enthalten, entwickeln mit Natrium ebenfalls Wasserstoff.

3. Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von metallischem Natrium auf die zusammengesetzten Aether der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Es wird dadurch ein Säureradikal in das Molekül des zusammengesetzten Aethers eingeschoben:



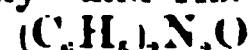



$$CH_3.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.OC_2H_5 = CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$$
Essigäther — Acetylessigäther — Alkohol.

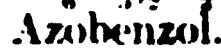
Aus dem freiwerdenden Alkohol entsteht Natriumalkoholat C_2H_5ONa, und ein zweites Atom Natrium geht in das Molekül des Acetylessigäthers ein und bildet $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$. Dadurch, dass sich der Wasserstoff der Gruppe —CO.CH₂.CO— zwischen zwei negativen Radikalen CO befindet, wird er, ganz wie bei den Säuren, durch Metalle vertretbar. Aus dem gleichen Grunde treibt Natrium aus Malonsäure-Ester $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$ Wasserstoff aus und erzeugt $C_2H_5O.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$.

In allen übrigen Fällen ist es gerathener Natriumamalgam (100 Thle. Quecksilber. 4—5 Thle. Natrium) anzuwenden. Zu seiner Bereitung erwärmt man in einem eisernen Tiegel Quecksilber und trägt das Natrium in kleinen Stücken ein. Nach jedem Zusatz von Natrium wird gut umgerührt und die Masse aus dem Tiegel genommen, so lange sie noch warm ist.

Das Natriumamalgam entzieht den Nitroverbindungen der aromatischen Reihe direkt Sauerstoff und bildet Azoxy- und Azoderivate.



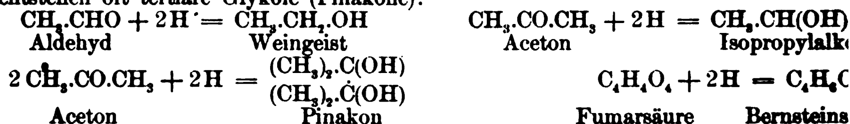


$2C_6H_5(NO_2)$ — $(C_6H_5)_2N_2O$ — $(C_6H_5)_2N_2$
Nitrobenzol — Azoxybenzol — Azobenzol.

Ganz besonders häufig wird Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser (oder von wässerigem Alkohol) angew[illegible] mit Wasserstoff in statu nascendi zu operiren. Der aus Natriumamalgam und [illegible] entwickelte Wasserstoff bewirkt:

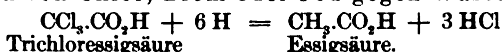
1. Direkte Anlagerung von Wasserstoff an Aldehyde RCOH, Ketone I und ungesättigte Säuren.

Die Aldehyde gehen in primäre, die Ketone in secundäre Alkohole über: d entstehen oft tertiäre Glykole (Pinakone):



Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ nehmen zwar Brom leicht auf, nicht imm Wasserstoff. Crotonsäure $CH_3.CH_2:CH_2.CO_2H$ und β-Crotonsäure $CH_2:CH.CH$ verbinden sich z. B. nicht mit Wasserstoff, wohl aber die isomere Methakr $\frac{CH_3}{CH_2}>C.CO_2H$. Auch die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ nehmen beim Behandeln mit N amalgam bloſs zwei statt vier Atome Wasserstoff auf.

2. Austausch von Chlor, Brom oder Jod gegen Wasserstoff.



Die Haloïde in einem Substitutionsprodukte lassen sich zwar zuweilen auch du handeln mit Zink und Salzsäure oder durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff Wasserstoff auswechseln, die Reaktion erfolgt aber selten so glatt und bequem Natriumamalgam. Dasselbe gilt von der Einwirkung des Jodwasserstoffes in hohe peratur (S. 69).

Zink. Die Wirkungsweise des Zinkes ist vielfach eine dem Natrium analo entzieht den Haloïd-Additionsprodukten direkt das Haloïd (ZININ, *Z.* 1871, 28 SABANEJEW, *B.* 9, 180):



Die Abtrennung des Haloïds scheint nur dann leicht zu erfolgen, wenn die Haloï nachbart gelagert sind (SABANEJEW). Gewöhnliches Propylenbromid $CH_3.CHBr.$ giebt an Zink leicht sein Brom ab, während normales Propylenbromid von Zin angegriffen wird. (Die Einwirkung des Zink auf die Additionsprodukte wird sehr tert, wenn man in alkoholischer Lösung operirt.)

Ein Gemenge von Zink (Zinkstaub) und Natronlauge wirkt zuweilen Sauerst ziehend oder Wasserstoff anlagernd, wie Natriumamalgam.

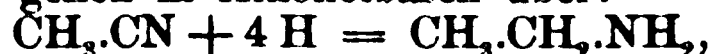
Ein Gemenge von Zink und Salz- oder Schwefelsäure bewirkt Wasserstoffadd und vermag auch zuweilen in Substitutionsprodukten die Haloïde gegen Wasserst zutauschen.

In allen angeführten Fällen ist das Zink um so wirksamer, je feiner vertheilt Zinkfeile reagiren daher viel schneller als granulirtes Zink, und Zinkstaub wieder le als Zinkfeile.

Der Zinkstaub (Gemenge von Zink mit 10—20 % Zinkoxyd) wirkt auf I und Chinone bei Rothgluth sauerstoffentziehend (S. 68). Er kann in Verbindu Kalilauge oder Säuren vortheilhaft zu Reduktionen benutzt werden; so namentli Essigsäure. Gewisse Reduktionen gelingen nur in saurer Lösung. Wirkt das G von Zinn oder Zink und Salzsäure zu heftig ein, oder kann die Mineralsäure se Reaktionen veranlassen, so empfiehlt es sich, Zinkstaub in Gegenwart von Essigs benutzen (Darstellung der Hydrazine $R_2.N.NH_2$ aus Nitrosoderivaten).

Zinkstaub führt die Chloride der Sulfonsäuren (in alkoholischer Lösung) in saures Salz über. $2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$.

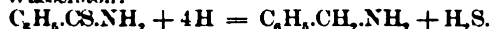
Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure). Obgleich das Gemenge vo und Salzsäure so gut Wasserstoff entwickelt, wie Natriumamalgam in Gegenwa Wasser, ist die Wirkungsweise beider Reagenzien doch häufig eine verschiede Substitutionsprodukten (gechlorten Säuren etc.) kann das Haloïd meist viel leichte Natriumamalgam gegen Wasserstoff ausgewechselt werden, als durch Zink und Sa Umgekehrt nehmen Säurenitrile R.CN bei der Einwirkung von Zink und Salzsä Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über:



eine Reaktion, die mit Natriumamalgam nicht gelingt. Die Verschiedenheit des tens erklärt sich daraus, dass einmal (mit Natrium) die Reaktion in alkalisch andere Mal (Zink und Salzsäure) in saurer Lösung vor sich geht. Da nun a Säurenitril ein basischer Körper entsteht, so erfolgt die Wasserstoffaddition ebe in saurer Lösung, weil die entstehende Base sich mit der Säure verbinden kan

nit dem Natron. Wo es sich aber um Herausnahme eines Haloïds handelt, ist stall Natrium wirksamer als das saure Gemisch von Zink und Salzsäure.

Gemenge von Zink und Schwefelsäure: 1) ersetzt in Thioamiden — $CS.NH_2$ — hwefel durch Wasserstoff:



$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S.$$

reducirt die Oxyde der Sulfide R_2SO zu Sulfiden



$$(C_2H_5)_2SO + 2H = (C_2H_5)_2S + H_2O.$$

reducirt Sulfinsäuren $R.SO_2H$ und die Chloride der Sulfonsäuren $R.SO_2Cl$ zu draten:



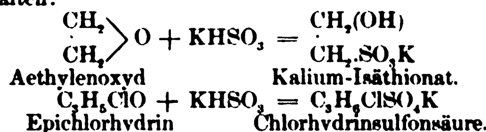
$$C_7H_5.SO_2Cl + 6H = C_7H_5(SH) + HCl + 2H_2O.$$

Dibrompropionsäure $CH_3.CBr_2.CO_2H$ wird von Zink und Schwefelsäure in Propion übergeführt, aus β-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ entsteht aber Akrylsäure $H.CO_2H$. Daraus scheint zu folgen, dass das Gemisch von Zink und Schwefel- nur dann substituirend einwirkt, wenn die beiden Haloïde mit einem und dem- Kohlenstoffatom verbunden sind (TOLLENS, *A.* 171, 325). Hiermit stimmt das ten der Bichlor- und Bibromderivate gegen Jodkalium überein (S. 67).

hweflige Säure. Wirkt nur auf wenige Körper reducirend ein: Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$ über, — Chinon $C_6H_4O_2$ in Hydrochinon $C_6H_6O_2$.

n werthvolles Reagenz auf Aldehyde sind die Alkalibisulfite $KHSO_3$ etc. Die yde scheiden beim Schütteln mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Alkali- en krystallinische schwer lösliche Additionsprodukte ab (BERTAGNINI, *A.* 85, 268). Man benutzt daher die Alkalibisulfite zum Nachweise, Abscheidung und stellung der Aldehyde. Erwärmt man die Doppelverbindungen mit verdünnter elsäure, so werden die Aldehyde in Freiheit gesetzt. Die gleiche Zerlegung kann Soda bewirkt werden; das Alkalicarbonat wirkt aber leicht verändernd auf den d ein.

kalibisulfite lagern sich direkt an Körper an, die an zwei Kohlenstoffatome gebun- Sauerstoff enthalten:



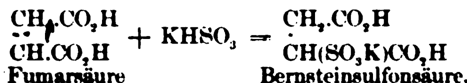
$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>O + KHSO_3 = \begin{matrix}CH_2(OH)\\CH_2.SO_3K\end{matrix}$$

Aethylenoxyd — Kalium-Isäthionat.

$$C_3H_5ClO + KHSO_3 = C_3H_6ClSO_4K$$

Epichlorhydrin — Chlorhydrinsulfonsäure.

lagern sich Alkalibisulfite leicht an ungesättigte Säuren an, damit Sulfonsäuren l:



$$\begin{matrix}CH.CO_2H\\CH.CO_2H\end{matrix} + KHSO_3 = \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH(SO_3K)CO_2H\end{matrix}$$

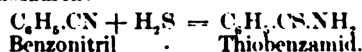
Fumarsäure — Bernsteinsulfonsäure.

ie Aldehyde so verbinden sich einige Ketone (LIMPRICHT, *A.* 93, 238), wie es nur solche, welche eine Methylgruppe enthalten — $CO.CH_3$ mit Alkalibisulfiten zu löslichen Additionsprodukten. Letztere werden, wie die analogen Aldehydderivate, Alkalien oder Mineralsäuren in ihre Bestandtheile zerlegt. — Ammoniumsulfit auf einige Nitrokörper reducirend ein. Es erzeugt aus Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$ omere Säuren $C_{10}H_7(NH_2)SO_3$.

hwefelwasserstoff. Dient ganz allgemein zur Reduktion von Nitrokörpern. kt aber auf Letztere nur bei Gegenwart eines Alkalis (meistens NH_3) ein. Enthält rper mehrere Nitrogruppen, so wird durch den Schwefelwasserstoff erst eine, dann reite Nitrogruppe in NH_2 übergeführt.

Schwefelwasserstoff wirkt auf einige andere Körper reducirend ein. Alloxan wird $_2S$ zu Alloxantin reducirt, Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ wird von Alkalisulfiden in Indig- $C_{16}H_{12}N_2O_2$ übergeführt.

Schwefelwasserstoff addirt sich direkt an die Nitrile der aromatischen Säuren zeugt Amide der Thiosäuren:



$$C_6H_5.CN + H_2S = C_6H_5.CS.NH_2$$

Benzonitril — Thiobenzamid.

arstellung solcher Thioamide löst man das Nitril in Alkohol, giebt etwas (alkoho-) Ammoniak hinzu und leitet H_2S hindurch.

im Behandeln der Thioamide mit Zink und Schwefelsäure wird der Schwefel gegen rstoff ausgetauscht: es entstehen Alkoholbasen. Durch diese Reaktion gelingt es äuren in Derivate der zugehörigen Alkohole überzuführen:



$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S.$$

4. Die Aldehyde tauschen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ihren Sauer gegen Schwefel aus:



$$C_7H_6O + H_2S = C_7H_6S + H_2O$$

Benzaldehyd — Benzylidensulfid.

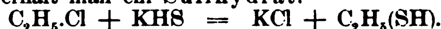
Einige Aldehyde liefern daneben Additionsprodukte mit H_2S.

Sulfide. Um in einen organischen Körper (zweiwerthigen) Schwefel einzufüh behandelt man seine Haloïdderivate mit Alkalisulfiden. Wendet man Schwefelkal an, so entsteht ein Sulfid:



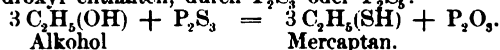
$$2\,C_2H_5Cl + K_2S = 2\,KCl + (C_2H_5)_2S$$

mit Kaliumsulfhydrat erhält man ein Sulfhydrat:



$$C_2H_5.Cl + KHS = KCl + C_2H_5(SH).$$

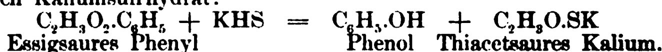
Der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel erfolgt bei den Aldehyden durch H_2S, Körpern, welche Hydroxyl enthalten, durch P_2S_3 oder P_2S_5:



$$3\,C_2H_5(OH) + P_2S_3 = 3\,C_2H_5(SH) + P_2O_3.$$

Alkohol — Mercaptan.

Um aus Säuren Thiosäuren zu erzeugen, d. h. die Carboxylgruppe COOH CO.SH umzuwandeln, bindet man die Säuren an Phenol $C_6H_5.OH$ und zerlegt Phenolester durch Kaliumsulfhydrat:



$$C_2H_3O_2.C_6H_5 + KHS = C_6H_5.OH + C_2H_3O.SK$$

Essigsaures Phenyl — Phenol — Thiacetsaures Kalium.

Die Sulfide besitzen sämmtlich einen unangenehmen Geruch. Alle Sulfide und Sulfhyd werden durch Salpetersäure oxydirt. Die Sulfide R_2S gehen hierbei in indifferente Ox und endlich in Sulfone über:

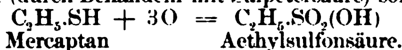


$$(C_2H_5)_2S \qquad (C_2H_5)_2SO \qquad (C_2H_5)_2SO_2$$

Aethylsulfid — Aethylsulfoxyd — Diäthylsulfon.

Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden Oxyde wieder in Sulfide übergefü

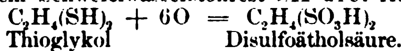
Die Sulfhydrate gehen (durch Behandeln mit Salpetersäure) sofort in Sulfonsäuren ü



$$C_2H_5.SH + 3\,O = C_2H_5.SO_2(OH)$$

Mercaptan — Aethylsulfonsäure.

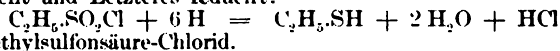
Dabei lagern sich an jedem Schwefelwasserstoffrest SH drei Atome Sauerstoff an:



$$C_2H_4(SH)_2 + 6\,O = C_2H_4(SO_3H)_2$$

Thioglykol — Disulfoätholsäure.

Die Sulfonsäuren können nicht durch das Gemenge von Zink und Schwefelsäure wi in Sulfhydrate übergeführt werden. Dies gelingt nur, wenn man aus der Sulfonsä das Chlorid darstellt und Letzteres reducirt:



$$C_2H_5.SO_2Cl + 6\,H = C_2H_5.SH + 2\,H_2O + HCl$$

Aethylsulfonsäure-Chlorid.

In den Sulfiden RSR_1 ist zweiwerthiger Schwefel enthalten, und deshalb verbin sich dieselben direkt mit Brom, Jod, Metallsalzen und zuweilen mit Alkoholjodüren.

In den Sulfhydraten wird der Wasserstoff des HS-Restes leicht durch Met vertreten. Lässt man auf die Natriumverbindung eines Sulfhydrates Jod einwirken, erhält man Bisulfide:

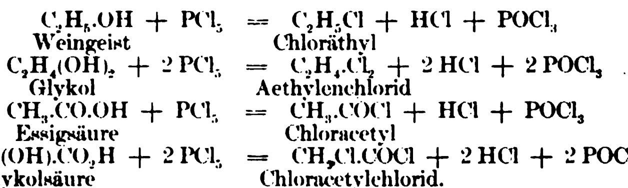


$$2\,C_2H_5.SNa + 2\,J = (C_2H_5)_2S_2 + 2\,NaJ$$

$$2\,CH_3.CO.SNa + 2\,J = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3 + 2\,NaJ.$$

III. Phosphorchloride.

Phosphorpentachlorid PCl_5 wird ganz allgemein benutzt, um die Hydroxylgru gegen Chlor auszutauschen:



$$C_2H_5.OH + PCl_5 = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3$$

Weingeist — Chloräthyl

$$C_2H_4(OH)_2 + 2\,PCl_5 = C_2H_4Cl_2 + 2\,HCl + 2\,POCl_3$$

Glykol — Aethylenchlorid

$$CH_3.CO.OH + PCl_5 = CH_3.COCl + HCl + POCl_3$$

Essigsäure — Chloracetyl

$$CH_2(OH).CO_2H + 2\,PCl_5 = CH_2Cl.COCl + 2\,HCl + 2\,POCl_3$$

Glykolsäure — Chloracetylchlorid.

Ist der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale vertreten, so wirkt PCl_5 nicht oder nur sehr schwer ein. Auf Aether $C_2H_5.O.C_2H_5$ ist PCl_5 in der Kälte o Wirkung. Anissäure verhält sich gegen PCl_5 wie eine einbasische Säure:



$$CH_3O.C_6H_4.COOH + PCl_5 = CH_3O.C_6H_4.COCl + HCl = POCl_3$$

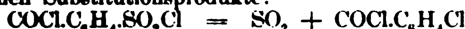
Anissäure — Anisylchlorid.

Anisol $C_6H_5.O.CH_3$ liefert bei der Einwirkung von PCl_5 ein Chlorsubstitutionsprodukt:



$$C_6H_5.OCH_3 + PCl_5 = C_6H_4ClO.CH_3 + HCl + PCl_3.$$

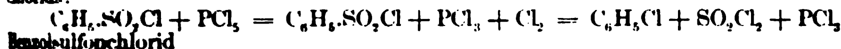
Die Chloride der aromatischen Sulfonsäuren verlieren beim Behandeln mit überschüssigem PCl_5 in der Hitze leicht SO_2; das Chlor der Gruppe SO_2Cl gelangt dadurch an Kohlenstoff, und es entstehen Substitutionsprodukte:



$$COCl.C_6H_4.SO_2Cl = SO_2 + COCl.C_6H_4Cl$$

Benzoësulfonsäure-Chlorid — Chlorbenzoylchlorid.

MICHAELIS (*B.* 5, 929) erklärt diese Reaktion durch ein Zerfallen des Phosphorpentachlorids:



$$C_6H_5.SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + PCl_3 + Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2Cl_2 + PCl_3$$

Benzolsulfonchlorid



$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Als Nebenprodukt wird Thionylchlorid $SOCl_2$ (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 876) und nicht Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 gebildet.

In Aldehyden und Ketonen ersetzt PCl_5 den Sauerstoff durch Chlor:



$$CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CCl_2 + PCl_3O \qquad (CH_3)_2CO + PCl_5 = (CH_3)_2CCl_2 + POCl_3$$

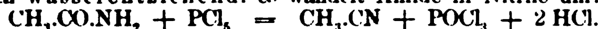
Aldehyd — Aethylidenchlorid — Aceton — Acetonchlorid.

In höherer Temperatur zerfällt das Pentachlorid leicht in Trichlorid und Chlor und wirkt dann chlorirend, z. B. auf Kohlenwasserstoffe:



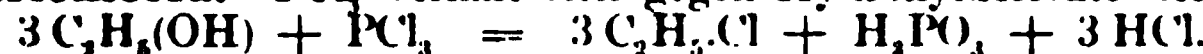
$$C_6H_6 + PCl_5 = C_6H_5Cl + HCl + PCl_3.$$

PCl_5 wirkt auch wasserentziehend: es wandelt Amide in Nitrile um:



$$CH_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CH_3.CN + POCl_3 + 2\,HCl.$$

Phosphortrichlorid. PCl_3 verhält sich gegen Hydroxylderivate dem PCl_5 ähnlich:



$$3\,C_2H_5(OH) + PCl_3 = 3\,C_2H_5.Cl + H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

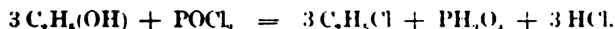
Es kann besonders vortheilhaft zur Darstellung von Säurechloriden verwendet werden:



$$3\,C_2H_3O.OH + PCl_3 = 3\,C_2H_3OCl + PH_3O_3 + 3\,HCl.$$

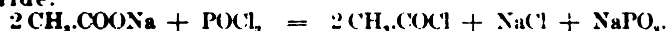
Ein Mol. PCl_3 liefert also drei Mol. Säurechlorid, während ein Mol. PCl_5 nur ein Mol. Säurechlorid erzeugt.

Phosphoroxychlorid $POCl_3$ erzeugt mit Alkoholen Chloride, ist aber ohne Wirkung auf Säuren:



$$3\,C_2H_5(OH) + POCl_3 = 3\,C_2H_5Cl + PH_3O_4 + 3\,HCl.$$

Dagegen wirkt Phosphoroxychlorid auf die (Natrium-)Salze der Säuren ein und erzeugt Säurechloride:



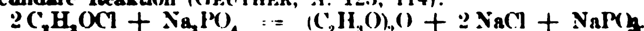
$$2\,CH_3.COONa + POCl_3 = 2\,CH_3.COCl + NaCl + NaPO_3.$$

In dieser Reaktion entsteht kein orthophosphorsaures Salz, etwa nach der Gleichung:



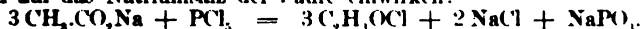
$$3\,C_2H_3O_2Na + POCl_3 = 3\,C_2H_3O.Cl + Na_3PO_4,$$

weil bekanntlich das Trinatriumsalz sehr unbeständig ist. Im vorliegenden Falle erfolgt sofort eine secundäre Reaktion (GEUTHER, *A.* 123, 114):



$$2\,C_2H_3OCl + Na_3PO_4 = (C_2H_3O)_2O + 2\,NaCl + NaPO_3.$$

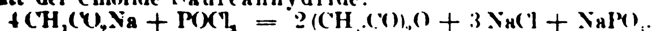
Es ist dies eine vortheilhafte Darstellungsweise von Säurechloriden, namentlich in Verbindung mit der Einwirkung von PCl_5. Man lässt nämlich das PCl_5 nicht auf die freie Säure, sondern auf das Natriumsalz der Säure einwirken:



$$3\,CH_3.CO_2Na + PCl_5 = 3\,C_2H_3OCl + 2\,NaCl + NaPO_3.$$

Man erhält also von einem Molekül PCl_5 drei Moleküle Säurechlorid.

Wendet man auf ein Molekül $POCl_3$ (oder PCl_5) die doppelte Menge Salz an, so erhält man statt der Chloride Säureanhydride:



$$4\,CH_3CO_2Na + POCl_3 = 2\,(CH_3CO)_2O + 3\,NaCl + NaPO_3.$$

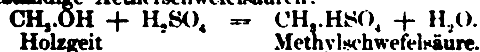
Es entstehen natürlich zuerst Säurechloride; diese wirken aber im Momente des Freiwerdens auf die Salze ein und erzeugen Anhydride. Säureanhydride werden sehr häufig mittelst $POCl_3$ dargestellt.

$POCl_3$ wirkt auch unter Umständen wasserentziehend.

Fluorbor wandelt Campher $C_{10}H_{16}O$ in Cymol $C_{10}H_{14}$ um und verbindet sich direkt mit Aldehyden und Ketonen (LANDOLPH, *B.* 12, 1578).

IV. Schwefelsäure.

Die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure wirkt — im Ueberschuss in der Hitze angewandt — auf die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wasserentziehend ein: es entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Mit wenig Schwefelsäure behandelt, liefern die primären Alkohole unbeständige Aetherschwefelsäuren:

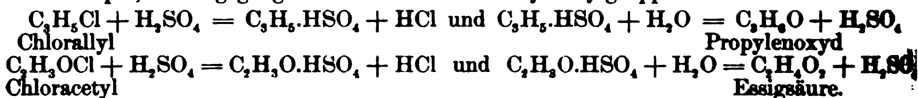


$$CH_3.OH + H_2SO_4 = CH_3.HSO_4 + H_2O.$$

Holzgeist — Methylschwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Terpene $C_{10}H_{16}$ ...) polymerisirend ein: C_4H_8 geht in C_8H_{16}, $C_{12}H_{24}$ über etc. Oft ist es genügend die Körper mit der Säure zu schütteln, um sie in polymere Verbindungen überzuführen.

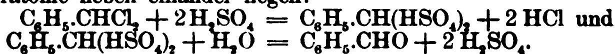
Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von **Chloriden** gegen concentrirte Schwefelsäure (Oppenheim, *A. Spl.* 6, 371). Beim Erwärmen gewisser Chloride mit concentrirter H_2SO_4 entweicht Salzsäure; destillirt man den Rückstand mit Wasser, so erhält man einen Körper, hervorgegangen durch Eintritt der Hydroxylgruppe an die Stelle von Chlor.



$$C_3H_5Cl + H_2SO_4 = C_3H_5.HSO_4 + HCl \text{ und } C_3H_5.HSO_4 + H_2O = C_3H_6O + H_2SO_4$$
Chlorallyl — Propylenoxyd

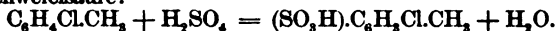
$$C_2H_3OCl + H_2SO_4 = C_2H_3O.HSO_4 + HCl \text{ und } C_2H_3O.HSO_4 + H_2O = C_2H_4O_2 + H_2SO_4$$
Chloracetyl — Essigsäure.

Am leichtesten erfolgt diese Reaktion, wenn das Chlorid sauerstoffhaltig ist oder auch, wenn zwei Chloratome neben einander liegen:



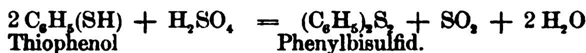
$$C_6H_5.CHCl_2 + 2H_2SO_4 = C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + 2HCl \text{ und}$$
$$C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2H_2SO_4.$$

Auf Chloressigsäure $CH_2.Cl.CO_2H$ ist indessen die Schwefelsäure ohne Wirkung; auch Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, scheiden beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure keine Salzsäure ab, sondern verbinden sich direkt mit der Schwefelsäure:



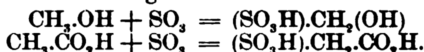
$$C_6H_4Cl.CH_3 + H_2SO_4 = (SO_3H).C_6H_3Cl.CH_3 + H_2O.$$

Auf **Sulfhydrate** wirkt concentrirte Schwefelsäure oxydirend ein: es entstehen Bisulfide:



$$2C_6H_5(SH) + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$$
Thiophenol — Phenylbisulfid.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit fast allen Substanzen; es scheidet ein Atom Wasserstoff aus und erzeugt eine **Sulfonsäure**:



$$CH_3.OH + SO_3 = (SO_3H).CH_2(OH)$$
$$CH_3.CO_2H + SO_3 = (SO_3H).CH_2.CO_2H.$$

In niederer Temperatur und bei gewöhnlichem Druck bildet sich zunächst eine **Monosulfonsäure**, in höherer Temperatur und bei gesteigertem Druck entstehen **Di-** und sogar **Trisulfonsäuren**.

Bei aromatischen Substanzen erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrides ausschliefslich im Kern:



$$C_6H_5.CH_3 + SO_3 = (SO_3H).C_6H_4.CH_3 \qquad C_6H_4(CH_3)_2 + SO_3 = (SO_3H).C_6H_3(CH_3)_2$$

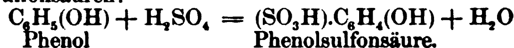
Die Anlagerung der SO_3-Gruppe an Kohlenstoff erfolgt so leicht, dass man nur selten gezwungen ist, Schwefelsäureanhydrid anzuwenden. In der Mehrzahl der Fälle genügt es **rauchende Schwefelsäure** anzuwenden:



$$C_2H_5.OH + H_2S_2O_7 = (SO_3H).C_2H_4(OH) + H_2SO_4.$$

Für die Zwecke der Technik kann statt der rauchenden Schwefelsäure Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ allein oder gemengt mit Vitriolöl benutzt werden. Nur muss dann das Gemisch der Körper auf 200—250° erhitzt werden (Girard, *Bl.* 25, 333).

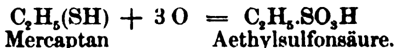
Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, namentlich die relativ wasserstoffärmeren (Naphtalin $C_{10}H_8$ . .), und besonders Phenole, verbinden sich schon mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu Sulfonsäuren:



$$C_6H_5(OH) + H_2SO_4 = (SO_3H).C_6H_4(OH) + H_2O$$
Phenol — Phenolsulfonsäure.

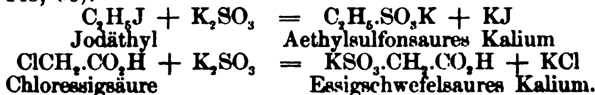
(Primäre Alkohole der Fettreihe geben nur mit rauchender Schwefelsäure oder mit SO_3 Sulfonsäuren).

Sulfonsäuren werden aufserdem gebildet: 1. durch Oxydation der Sulfhydrate mit Salpetersäure:



$$C_2H_5(SH) + 3O = C_2H_5.SO_3H$$
Mercaptan — Aethylsulfonsäure.

2) Beim Kochen von Chloriden, Bromiden oder Jodiden mit Alkalisulfitlösung (Strecker, *A.* 148, 90):



$$C_2H_5J + K_2SO_3 = C_2H_5.SO_3K + KJ$$
Jodäthyl — Aethylsulfonsaures Kalium

$$ClCH_2.CO_2H + K_2SO_3 = KSO_3.CH_2.CO_2H + KCl$$
Chloressigsäure — Essigschwefelsaures Kalium.

Praktisch ist es, die Reaktion mit **Ammoniaksulfit** auszuführen (Hemilian, *A.* 168, 145), weil dann das Nebenprodukt (NH_4Cl) leicht durch Kochen mit Bleiglätte weggeschafft werden kann.

ı der aromatischen Reihe gelingt diese Bildungsweise der Sulfonsäuren nur, wenn loide sich in der Seitenkette befinden:



$$C_6H_5.CH_2Cl + K_2SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3K + KCl$$

Chlorbenzyl Benzylsulfonsäure.

ie Sulfonsäuren sind kräftige, sehr beständige Säuren, die beim Kochen mit concen- Salpetersäure unverändert bleiben und nur beim Schmelzen mit Aetzkali den Sul- SO_3H gegen HO austauschen:



$$C_6H_5.SO_3K + KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3.$$

e Salze der Sulfonsäuren sind meist in Wasser leicht löslich; sie geben daher mit oder Bleisalzen keine Niederschläge, wie die löslichen Sulfate der Mineralchemie. r Sulfongruppe SO_3H allen Sauerstoff zu entziehen, führt man die Säuren (durch ln mit PCl_5) in Chloride über und kocht dann Letztere mit Zink (oder Zinn) lzsäure:



$$C_6H_5.SO_3H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + POCl_3 \text{ und}$$
$$C_6H_5.SO_2Cl + 6H = C_6H_5.SH + HCl + 2H_2O.$$

lelt man die Chloride der Sulfonsäuren mit Natrium oder Zinkstaub, so entstehen ler Sulfinsäuren:



$$C_6H_5.SO_2Cl + 2Na = C_6H_5.SO_2Na + NaCl.$$

e Sulfinsäuren sind viel weniger beständig als die Sulfonsäuren. Zwar trennt ch in ihnen der Schwefel nicht leicht vom Kohlenstoff los, aber sie werden von säure leicht oxydirt und in Sulfonsäuren übergeführt. Das Gemenge von Zink lzsäure reducirt die Sulfinsäuren direkt zu Sulfhydrate.

st man ein Sulfonsäurechlorid auf Kaliumsulfid einwirken, so erhält man ein ılfonsaures Salz:



$$C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2SK + KCl.$$

iosulfonsäuren $R.SO_2.SH$ sind wenig beständig.

rdünnte Schwefelsäure spaltet bei Siedehitze Säurenitrile R.CN und Säure- $R.CO.NH_2$ in Ammoniak(sulfat) und freie Säuren:

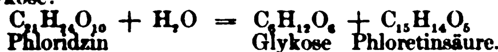


$$N + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3 \qquad CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CO_2.H + NH_3$$

itril Essigsäure Acetamid.

bstituirte Säureamide, die von schwachen Basen deriviren (z. B. Dinitro-Acetanilid $NH.C_6H_3(NO_2)_2$, werden beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur langsam . Weit rascher erfolgt die Spaltung in Säure und Base, wenn man das Amid centrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Lösung Wasser gt.

e meisten Glykoside zerfallen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter idung von Glykose:



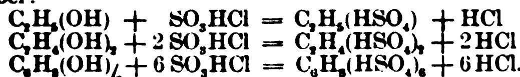
$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_5$$

Phloridzin Glykose Phloretinsäure.

erkwürdige an der Zerlegung der Glykoside ist, dass die Schwefelsäure mit keinem ltungsprodukte in Verbindung tritt.

i allen oben angeführten Reaktionen kann die verdünnte Schwefelsäure durch verdünnte Salzsäure ersetzt werden. In gewissen Fällen erfolgt sogar die Umwandlung lzsäure leichter als mit Schwefelsäure.

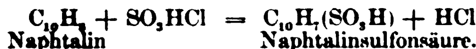
lfuryloxychlorid $SO_3HCl = OH.SO_2.Cl$. Verbindet sich mit primären Alkoholen in der Kälte und bildet Aetherschwefelsäuren. Jede Hydroxylgruppe geht in HSO_4 über:



$$C_2H_5(OH) + SO_3HCl = C_2H_5(HSO_4) + HCl$$
$$C_2H_4(OH)_2 + 2SO_3HCl = C_2H_4(HSO_4)_2 + 2HCl$$
$$C_6H_8(OH)_6 + 6SO_3HCl = C_6H_8(HSO_4)_6 + 6HCl.$$

son. *J. pr.* [2] 20, 1).

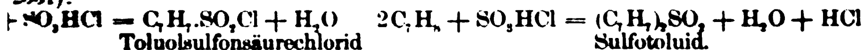
f Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe wirkt Sulfuryloxychlorid ähnlich wie elsäureanhydrid, aber ruhiger. Das Hauptprodukt sind Sulfonsäuren (Arm- ;, *B.* 4, 356):



$$C_{10}H_8 + SO_3HCl = C_{10}H_7(SO_3H) + HCl$$

Naphtalin Naphtalinsulfonsäure.

n entstehen auch häufig Sulfonsäurechloride und etwas Sulfone (Beckurts, Otto, 2061):

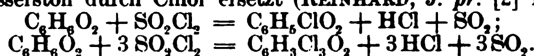


$$+ SO_3HCl = C_7H_7.SO_2Cl + H_2O \qquad 2C_7H_8 + SO_3HCl = (C_7H_7)_2SO_2 + H_2O + HCl$$

Toluolsulfonsäurechlorid Sulfotoluid.

r Darstellung von Sulfuryloxychlorid leitet man Salzsäuregas in krystallisirte, nde Schwefelsäure (mit 38—39% SO_3) und destillirt. Siedepunkt von SO_3HCl: Beckurts, Otto, *B.* 11, 2058).

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wirkt vorzugsweise chlorirend ein. Es erzeugt mit Ben[...] oder Phenol Chlorbenzol resp. Chlorphenol (DUBOIS, *Z.* 1866, 705). Aus Aceton entst[...] Mono- und Dichloraceton (ALLIHN, *B.* 11, 567), aus Anilin entsteht Trichloranilin (W[...]HÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 449). Im Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ wird durch jedes Molekül $SO_2C[...]$ je ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322):



$$C_6H_6O_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_5ClO_2 + HCl + SO_2;$$
$$C_6H_6O_2 + 3\,SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl_3O_2 + 3\,HCl + 3\,SO_2.$$

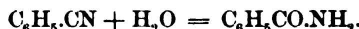
Auf primäre Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wirkt Sulfurylchlorid ein unter Bildung von Aethe[...]schwefelsäure-Chloriden:



$$C_2H_5(OH) + SO_2Cl_2 = C_2H_5O.SO_2.Cl + HCl.$$

V. Alkalien.

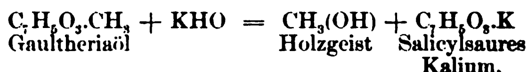
Wässerige **Kalilauge** oder **Natronlauge** spalten — ähnlich wie verdünnte Sal[...] oder Schwefelsäure — Säureamide und Säurenitrile in Ammoniak und Säure. Bei A[...]wendung von Nitrilen bleibt die Reaktion zuweilen, zum Theil, bei der Bildung von Sä[...]amiden stehen:



$$C_6H_5.CN + H_2O = C_6H_5CO.NH_2.$$

Meistens gelingt die Spaltung von Säurenitrilen leichter mit Salzsäure als mit Alka[...]

Zusammengesetzte Aether werden von Alkalien „verseift", d. h. in Alkohole [...] Säure gespalten. Sind die Aether in Wasser unlöslich, so nimmt man besser alkohol[...] Kalilauge:



$$\underset{\text{Gaultheriaöl}}{C_7H_5O_3.CH_3} + KHO = \underset{\text{Holzgeist}}{CH_3(OH)} + \underset{\text{Salicylsaures Kalium.}}{C_7H_5O_3.K}$$

Haloïdderivate der Fettreihe reagiren mit wässeriger Kalilauge derart, dass [...] weder das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:



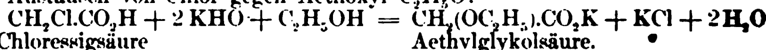
$$CH_2Cl.CO_2H + 2KHO = CH_2(OH).CO_2K + KCl + H_2O,$$

oder dass das Chlor als Salzsäure austritt. Im letzteren Falle entstehen ungesättigte V[...]bindungen:



$$CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl - HCl = CH_2Cl.CCl:CH_2.$$

Auf Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe wirkt wässerige Kalilauge meistens schwer [...] Man benutzt entweder festes, gepulvertes Aetzkali oder alkoholische Kalilauge. Letzterer kann aber, außer den beiden angeführten Reaktionen, noch eine dritte eint[...] nämlich Austausch von Chlor gegen Aethoxyl C_2H_5O:

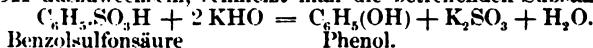


$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} + 2\,KHO + C_2H_5OH = \underset{\text{Aethylglykolsäure.}}{CH_2(OC_2H_5).CO_2K} + KCl + 2H_2O$$

Je stärker der Alkohol in der alkoholischen Kalilauge ist, um so leichter wird C[...] gegen OC_2H_5 ausgewechselt, am leichtesten also mit Natriumalkoholat C_2H_5ONa.

Auf Haloïdderivate der aromatischen Reihe wirkt wässerige oder alkohol[...] Kalilauge, wenn das Haloïd in der Seitenkette ist. Befindet sich das Haloïd im K[...] so tritt es mit der Kalilauge nur dann in Wechselwirkung, wenn es neben einer N[...]gruppe befindlich ist. Durch Schmelzen mit festem Aetzkali kann man übrigens [...] immer das Chlor aus dem Kerne herausnehmen und gegen OH auswechseln.

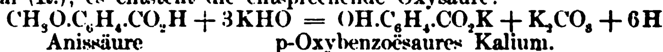
Um — besonders in der aromatischen Reihe — Haloïde und den Schwefelsäu[...] HSO_3 gegen OH auszuwechseln, schmelzt man die betreffenden Substanzen mit Aet[...]



$$\underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{C_6H_5.SO_3H} + 2\,KHO = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5(OH)} + K_2SO_3 + H_2O.$$

Dabei finden aber vielfach Umlagerungen statt d. h. das Hydroxyl tritt nicht im[...] an die Stelle, welche das Haloïd oder der Rest HSO_3 inne hatte. So entsteht b[...] Schmelzen von p-Bromphenol $C_6H_4Br(OH)$ mit Aetzkali nicht p-Oxyphenol $C_6H_4(O[...]$ sondern m-Oxyphenol.

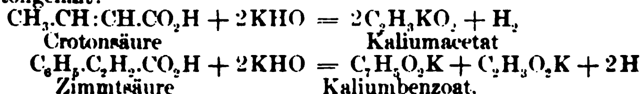
Aromatische Aethersäuren $RO.R_1.CO_2H$ verlieren beim Schmelzen mit Aetzkali [...] Alkoholradikal (R.); es entsteht die entsprechende Oxysäure:



$$\underset{\text{Anissäure}}{CH_3O.C_6H_4.CO_2H} + 3KHO = \underset{\text{p-Oxybenzoësaures Kalium.}}{OH.C_6H_4.CO_2K} + K_2CO_3 + 6H$$

Sauerstoffreiche Säuren werden beim Schmelzen mit Kali gespalten. So zerf[...] Wein-, Aepfel- und Citronensäure, in der Kalischmelze, in Essigsäure und Oxalsäure.

Ungesättigte Säuren zerfallen beim Schmelzen mit Kali in zwei Säuren mit ger[...]rem Kohlenstoffgehalt:



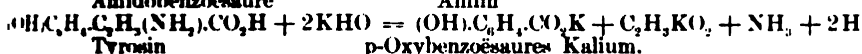
$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH:CH.CO_2H} + 2KHO = \underset{\text{Kaliumacetat}}{2C_2H_3KO_2} + H_2$$
$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5.C_2H_2.CO_2H} + 2KHO = \underset{\text{Kaliumbenzoat.}}{C_7H_5O_2K} + C_2H_3O_2K + 2H$$

Amidosäuren werden beim Schmelzen mit Kali unter Abspaltung von CO_2 zerlegt. In der aromatischen Reihe findet dabei keine Umlagerung des Stickstoffes statt. Befindet sich derselbe in der Seitenkette, so resultirt in der Kalischmelze kein aromatischer Stickstoffkörper:



$$C_6H_4(NH_2).CO_2H + 2KHO = C_6H_5.NH_2 + K_2CO_3 + H_2O$$

Amidobenzoësäure — Anilin



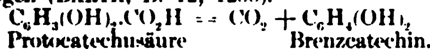
$$OH.C_6H_4.C_2H_3(NH_2).CO_2H + 2KHO = (OH).C_6H_4.CO_2K + C_2H_3KO_2 + NH_3 + 2H$$

Tyrosin — p-Oxybenzoësaures Kalium.

Harze zerfallen beim Schmelzen mit Kali in einfachere Produkte (wie Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$, Protocatechusäure $C_7H_6O_4$ ...).

Phenol $C_6H_5(OH)$ giebt beim Schmelzen mit *Kali* Condensationsprodukte: $C_{12}H_8(OH)_2$; beim Schmelzen mit *Aetznatron* entstehen aber ganz andere Produkte: Oxyphenole $C_6H_4(OH)_2$ und Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ (BARTH).

Den aromatischen Säuren (ein- und mehratomigen) wird beim Schmelzen mit Aetznatron glatt CO_2 entzogen (BARTH, *B.* 12, 1255).

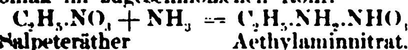


$$C_6H_3(OH)_2.CO_2H = CO_2 + C_6H_4(OH)_2$$

Protocatechusäure — Brenzcatechin.

Alkoholische Kalilauge entzieht den Nitrokörpern Sauerstoff; sie wirkt in diesem Falle ähnlich wie Natriumamalgam. Die Reaktion erfolgt dadurch, dass sich der Alkohol auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe oxydirt.

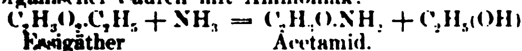
Ammoniak. Dient zur Darstellung von Alkoholbasen (Aminen) und Säureamiden. Die Alkoholbasen entstehen beim Erhitzen der zusammengesetzten Aether der unorganischen Säuren mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr.



$$C_2H_5.NO_3 + NH_3 = C_2H_5.NH_2.NHO_3$$

Salpeteräther — Aethylaminnitrat.

Säureamide entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden oder zusammengesetzten Aethern organischer Säuren mit Ammoniak:

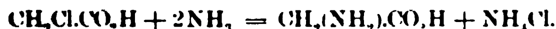


$$C_2H_3O_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5(OH)$$

Essigäther — Acetamid.

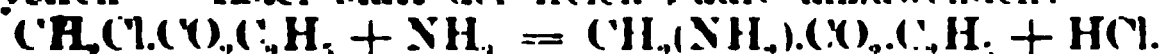
Die Reaktion zwischen NH_3 und Säurechloriden erfolgt unverhältnissmäfsig rascher und glatter als jene zwischen NH_3 und den zusammengesetzten Aethern.

Die Auswechselung von Cl gegen NH_2 gelingt auch bei den substituirten Säuren der Fettreihe:



$$CH_2Cl.CO_2H + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4Cl.$$

Es ist hierbei gerathen, alkoholisches Ammoniak und — um den Einfluss der Carboxylgruppe zu paralysiren — Ester statt der freien Säure anzuwenden:

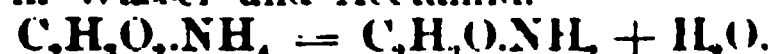


$$CH_2Cl.CO_2C_2H_5 + NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2.C_2H_5 + HCl.$$

Aldehyde verbinden sich direkt mit Ammoniak, häufig unter Wasseraustritt, zu differenten Verbindungen, die beim Erwärmen mit Säuren wieder in ihre Bestandtheile (NH_3 und Aldehyd) zerfallen. — Auch Chinone verbinden sich direkt mit Ammoniak.

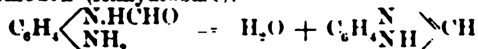
VI. Wasser.

Entziehung von Wasser. Durch Erhitzen kann in manchen Fällen den organischen Verbindungen Wasser entzogen werden. So zerfällt Ammoniumacetat bei der Destillation gröfstentheils in Wasser und Acetamid.



$$C_2H_3O_2.NH_4 = C_2H_3O.NH_2 + H_2O.$$

Aromatische Orthodiaminbasen (mit benachbarter Stellung der NH_2-Gruppen) liefern mit Säurederivate. Bei der Bildung der Letzteren tritt sofort Wasserabscheidung ein, und es resultirt eine Amidin-(Anhydrobase):



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.HCHO\\NH_2\end{matrix}\right. = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\rangle CH$$

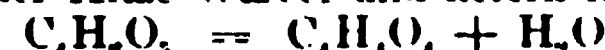
Formyl-o-Phenylendiamin — Methenylphenylenamidin.

Die zwei- und mehrbasische Säuren verlieren in der Hitze Wasser und liefern Anhydride:



$$C_4H_6O_4 = C_4H_4O_3 + H_2O$$

Bernsteinsäure — Succinanhydrid



$$C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O$$

Aepfelsäure — Fumarsäure.

Im Allgemeinen führt aber das Erhitzen der Körper nicht zu glatten Reaktionen: es entstehen immer viel Nebenprodukte, oder es tritt Verkohlung ein. Sind einem Körper die Elemente des Wassers zu entziehen, so pflegt man daher immer zu chemischen Reagentien zu greifen.

Die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ führt man in Carbüre C_nH_{2n} über durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit festem Chlorzink.

Vermittelst Schwefelsäure gewinnt man aus Aceton C_3H_6O Mesitylen C_9H_{12}.

Das eleganteste Entwässerungsmittel ist **Phosphorsäureanhydrid.** Es führt z basische Säuren in Anhydride über, bildet aus Amiden R.CONH$_2$ Nitrile R.CN und k auch zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen benutzt werden. Campher $C_{10}H_{16}O$ ser mit P_2O_5 sehr glatt in Wasser und Cymol $C_{10}H_{14}$.

Dem Phosphorsäureanhydrid analog wirkt Schwefelphosphor P_2S_5 oder P_2S_3, entstehen daneben meist schwefelhaltige Körper (Alkohole und Säuren tauschen bei Einwirkung von Schwefelphosphor Sauerstoff gegen Schwefel aus: Weingeist C_2H_6 geht in Mercaptan C_2H_5SH, Essigsäure in Thiacetsäure $CH_3.CO.SH$ über).

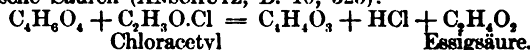
Um aus einer zweibasischen Säure das Anhydrid darzustellen, kann man a mit (1 Mol.) PCl_5 einwirken:



$$C_4H_6O_4 + PCl_5 = C_4H_4O_3 + POCl_3 + 2\,HCl$$

Bernsteinsäure Succinanhydrid.

Ein anderes Verfahren der Anhydrid-Darstellung beruht auf der Einwirkung von Chl acetyl auf zweibasische Säuren (Anschütz, *B.* 10, 325):



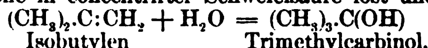
$$C_4H_6O_4 + C_2H_3O.Cl = C_4H_4O_3 + HCl + C_2H_4O_2$$

Chloracetyl Essigsäure.

Beim Erhitzen einbasischer Säuren mit Vitriolöl oder syrupdicker Phosphors entweicht CO oder CO_2, aus zweibasischen Säuren entweicht ein Gemenge glei Volume CO und CO_2 ($\overset{''}{R}(CO_2H)_2 = R + CO + CO_2 + H_2O$), und aus dreibasiscl Säuren erhält man ein Gemisch, das auf ein Volum CO zwei Volume CO_2 ent ($\overset{'''}{R}(CO_2H)_3 = CO + 2CO_2 + H_2O + RH$). (Vangel, *B.* 13, 357.)

Anlagern von Wasser. Eine direkte Anlagerung von Wasser ist nur in weni Fällen ausführbar. Säureanhydride verbinden sich leicht und schon bei gewöhnlic Temperatur mit Wasser zu Säurehydraten. Säurenitrile und Säureamide gehen nur sehr langem Kochen mit Wasser in Ammoniaksalze über. Schneller erfolgt diese A gerung beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Für gewöhnlich ist es vorzuziehen, eine solche Umwandlung von Säurenitril oder -Amid in Ammoniaksalz du Kochen der Ersteren mit wässerigen Alkalien oder mit Salzsäure auszuführen.

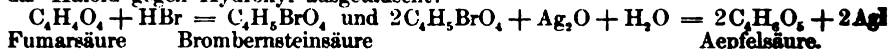
An ungesättigte Kohlenwasserstoffe lässt sich Wasser in der Weise anlagern, man die Kohlenwasserstoffe in concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung dann Wasser kocht:



$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O = (CH_3)_3.C(OH)$$

Isobutylen Trimethylcarbinol.

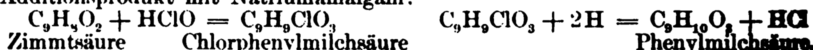
Allgemein anwendbar ist folgendes Verfahren: man vereinigt die ungesättigten Kö mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff (die Anlagerung von HJ gelingt am leichtes und behandelt dann die Haloïdverbindungen mit Alkalien oder Silberoxyd. Dadurch das Haloïd gegen Hydroxyl ausgetauscht:



$$C_4H_4O_4 + HBr = C_4H_5BrO_4 \text{ und } 2C_4H_5BrO_4 + Ag_2O + H_2O = 2C_4H_6O_5 + 2AgB$$

Fumarsäure Brombernsteinsäure Aepfelsäure.

Oder man verbindet den ungesättigten Körper mit unterchloriger Säure und behan das Additionsprodukt mit Natriumamalgam:



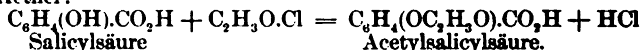
$$C_9H_8O_2 + HClO = C_9H_9ClO_3 \qquad C_9H_9ClO_3 + 2H = C_9H_{10}O_3 + HCl$$

Zimmtsäure Chlorphenylmilchsäure Phenylmilchsäure.

Nachweis von Hydroxyl. Natrium entwickelt aus allen Hydroxylderivaten W serstoff.

PCl_5 ersetzt die Hydroxylgruppe durch Chlor. Es werden gleichzeitig Salzsäure $POCl_3$ gebildet.

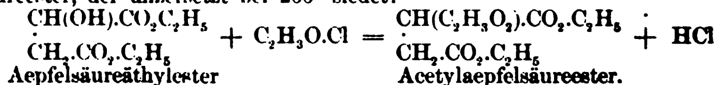
Bei der Einwirkung von Säurechloriden (Chlorbenzoyl $C_7H_5O.Cl$, Chloracetyl C_2H_3O wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch Säureradikale vertreten: es entstehen zus mengesetzte Aether:



$$C_6H_4(OH).CO_2H + C_2H_3O.Cl = C_6H_4(OC_2H_3O).CO_2H + HCl$$

Salicylsäure Acetylsalicylsäure.

Bei mehratomigen Säuren kann das Säurechlorid secundäre Reaktionen bewir namentlich wasserentziehend wirken. Auch wirken Säurechloride überhaupt nicht leicht auf hydroxylhaltige Säuren ein, als auf Alkohole, Phenole etc. In diesem ist es rathsamer, mit dem Säurechlorid auf den Ester einzuwirken. Man erhält da ein Säurederivat des Esters, welches viel leichter destillirbar ist, als die freie Säure (Wi cenus, *A.* 129, 175). Weder die Aepfelsäure $C_4H_6O_5$, noch ihr Aethylester $C_4H_4O_5(C_2$ sind unzersetzt flüchtig. Aus Aepfelsäureester und Chloracetyl entsteht aber leicht Ace Aepfelsäureester, der unzersetzt bei 266° siedet:

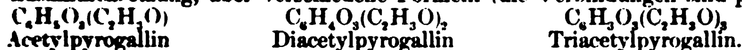


$$\begin{matrix} CH(OH).CO_2.C_2H_5 \\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix} CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5 \\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + HCl$$

Aepfelsäureäthylester Acetylaepfelsäureester.

Statt der lästigen Sä rechloride ist es bequemer, Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ anwenden (LIEBERMANN, A. 169, 237). Man erhitzt den Körper mit dem Anhydrid im inen Kolben auf etwa 150°.

Sind in einem Körper mehrere Hydroxyle enthalten, so können natürlich mehrere ureradikale eingeführt werden. Hat man Acetylderivate dargestellt, so ist es in meisten Fällen schwer, durch die Elementaranalyse zu bestimmen, wieviel Hydroxyle ch Acetyl vertreten sind. Mono-, Di- und Triacetylpyrogallin haben die gleiche pro- ische Zusammensetzung, aber verschiedene Formeln (die Verbindungen sind polymer):

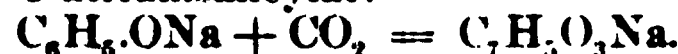


$C_6H_5O_3(C_2H_3O)$ — Acetylpyrogallin; $C_6H_4O_3(C_2H_3O)_2$ — Diacetylpyrogallin; $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$ — Triacetylpyrogallin.

Viel größer sind die Unterschiede in der Zusammensetzung, wenn der Wasserstoff Hydroxyl durch Benzoylgruppen (C_7H_5O) vertreten wird. Um zu bestimmen, wie Säureradikale sich an einen hydroxylhaltigen Körper angelagert haben, erhitzt man elben mit Normalalkalilösung und ermittelt den Gehalt an nicht gebundenem Alkali h Titriren (H. SCHIFF, B. 12, 1532).

VII. Anlagern von Kohlenstoff.

Kohlensäuregas CO_2 verbindet sich direkt: 1. mit Natriummethyl zu Natriumacetat:

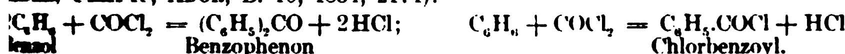


$$Na.CH_3 + CO_2 = CH_3.CO_2Na.$$

2. mit Phenolnatron zu Natriumsalicylat:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_7H_5O_3Na.$$

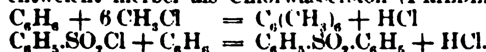
Diese beiden Reaktionen gelingen auch mit den Homologen der betreffenden Körper. Gegenwart von Chloraluminium kann man vermittelst $COCl_2$ an (aromatische) lenwasserstoffe CO oder COCl anlagern, d. h. Ketone oder Säurechloride bilden EDEL, CRAFTS, ADOR, B. 10, 1854, 2174):



$$2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl; \qquad C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$$

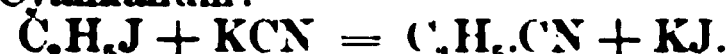
Benzol — Benzophenon — Chlorbenzoyl.

erhaupt können, bei Gegenwart von $AlCl_3$, Kohlenwasserstoffe an Chloride angelagert en. Das Chlor entweicht hierbei als Chlorwasserstoff (FRIEDEL):



$$C_6H_6 + 6CH_3Cl = C_6(CH_3)_6 + HCl$$
$$C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + HCl.$$

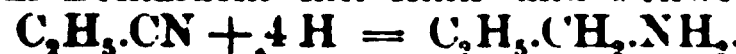
Ein allgemein anwendbares Verfahren, Kohlenstoff anzulagern, besteht darin, Cyan Molekül des Körpers einzuführen. Am einfachsten geschieht dies durch Behandeln Haloidderivates mit Cyankalium:



$$C_2H_5J + KCN = C_2H_5.CN + KJ.$$

Ist einmal die Cyangruppe (vermittelst ihres Kohlenstoffes) mit Kohlenstoff in Verbindung getreten, so gelingt es für gewöhnlich nicht, das im CN angelagerte Kohlenstoff- durch einfache Reaktionen loszulösen.

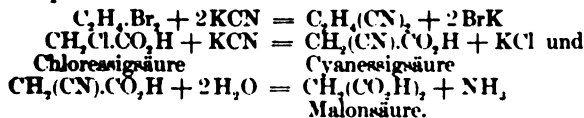
Cyanäthyl nimmt beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure vier Atome Wasserstoff:



$$C_2H_5.CN + 4H = C_2H_5.CH_2.NH_2.$$

Beim Kochen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren geht die Cyangruppe über in $CONH_2$ $(= CN + H_2O)$ und dann in Carboxyl HCO_2 $(= CN + 2H_2O - NH_3)$

Der Austausch von Haloïd gegen Cyan gelingt bei ein- und mehrbasischen Körpern, indifferenten Körpern sowohl wie bei Säuren:



$$C_2H_4.Br_2 + 2KCN = C_2H_4(CN)_2 + 2BrK$$
$$CH_2Cl.CO_2H + KCN = CH_2(CN).CO_2H + KCl \text{ und}$$

Chloressigsäure — Cyanessigsäure

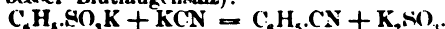
$$CH_2(CN).CO_2H + 2H_2O = CH_2(CO_2H)_2 + NH_3$$

Malonsäure.



$$C_3H_5Br_3 + 3KCN = C_3H_5(CN)_3 + 3KBr$$

Da ein reines Cyankalium nicht immer zur Hand ist, das käufliche Salz aber stets it beigemengt enthält, welches secundäre Reaktionen veranlasst, so verwendet man eines getrocknetes gelbes Blutlaugensalz (LÖW, Z. 1868, 533; WITT, B. 6, 448; 7, 1530). Die Einführung von Cyan gelingt ebenfalls durch Schmelzen von sulfonsauren Salzen Cyankalium (oder besser Blutlaugensalz):



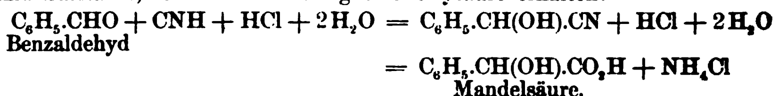
$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

Es gelingt nur eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anzulagern (CLAUS, 1, 34). Während Aethylenchlorid mit KCy sich leicht umsetzt in KCl und Aethylen- d

$$CH_2Cl.CH_2Cl + 2KCN = CH_2(CN).CH_2(CN) + 2KCl,$$

ie gleiche Umsetzung mit Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ nicht ausführbar.

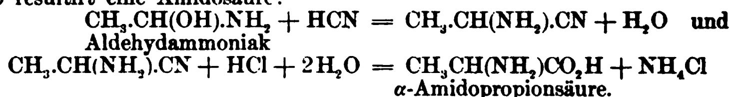
Die Aldehyde verbinden sich mit Blausäure zu Additionsprodukten oder Säure-nitrilen $R.CHO + CNH = R.CH(OH).CN$. Behandelt man daher ein Aldehyd mit Blau-säure und Salzsäure, so wird sehr häufig eine Oxysäure erhalten:



$$C_6H_5.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CN + HCl + 2H_2O$$
Benzaldehyd

$$= C_6H_5.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl$$
Mandelsäure.

Behandelt man die Ammoniakverbindung eines Aldehydes mit Blausäure und Salz-säure, so resultirt eine Amidosäure:

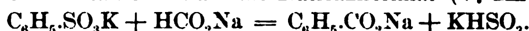


$$CH_3.CH(OH).NH_2 + HCN = CH_3.CH(NH_2).CN + H_2O \quad \text{und}$$
Aldehydammoniak

$$CH_3.CH(NH_2).CN + HCl + 2H_2O = CH_3CH(NH_2)CO_2H + NH_4Cl$$
α-Amidopropionsäure.

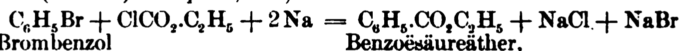
Andere Methoden zur Einführung von Carboxyl:

1. Man schmilzt sulfonsaures Alkali mit Natriumformiat (V. MEYER, *A.* 156, 273):



$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2Na = C_6H_5.CO_2Na + KHSO_3.$$

2. Man behandelt das Gemisch eines Haloïdkörpers und Chlorameisenäther mit Na-triumamalgam (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 124):



$$C_6H_5Br + ClCO_2.C_2H_5 + 2Na = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + NaCl + NaBr$$
Brombenzol — Benzoësäureäther,

oder man leitet CO_2 in ein Gemisch des Haloïdkörpers mit Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 180):



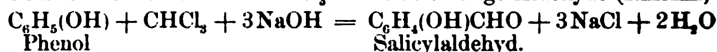
$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

3. Beim Behandeln von Phenolen mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und Natronlauge ent-stehen Oxysäuren (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 2185):



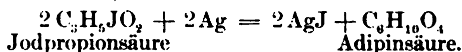
$$C_6H_5(OH) + CCl_4 + 6NaOH = C_6H_4(ONa)CO_2Na + 4NaCl + 4H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen beim Behandeln von aromatischen Hydroxylderivaten mit einem Gemisch von Chloroform $CHCl_3$ und Natronlauge Aldehyde (REIMER, *B.* 9, 4…):



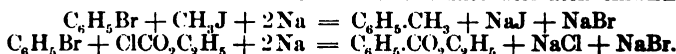
$$C_6H_5(OH) + CHCl_3 + 3NaOH = C_6H_4(OH)CHO + 3NaCl + 2H_2O$$
Phenol — Salicylaldehyd.

Um von einfacheren Kohlenstoffverbindungen zu höheren Verbindungen zu gelan-gen, kann noch folgender Weg eingeschlagen werden. Man führt in das Molekül eines Kör-pers ein Haloïd (am besten Jod) ein und entzieht dann Letzteres durch Natrium oder Si…



$$2C_3H_5JO_2 + 2Ag = 2AgJ + C_6H_{10}O_4$$
Jodpropionsäure — Adipinsäure.

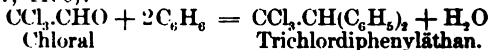
Oder man lässt Natrium auf ein Gemisch von zwei Haloïdderivaten einwirken:



$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$$

$$C_6H_5Br + ClCO_2C_2H_5 + 2Na = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

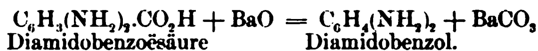
Aehnliche Reaktionen gelingen auch mit Chloraluminium statt mit Natrium (S. pag. …). Aldehyde verbinden sich mit (aromatischen) Kohlenwasserstoffen unter Wasseraus-tritt, sobald dem Gemenge beider Körper concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wird (Ba… *B.* 5, 1097; 6, 220; 7, 1190):



$$CCl_3.CHO + 2C_6H_6 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$$
Chloral — Trichlordiphenyläthan.

Dieselbe Reaktion erfolgt mit Phenolen und einigen Alkoholen.

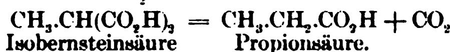
Abtrennen von CO_2. Um einer Säure CO_2 zu entziehen, glüht man ihr Kalk-salz mit Natronkalk oder besser das Baryumsalz mit Baryumoxyd (BaO) (WURSTER, AM… *B.* 7, 213):



$$C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H + BaO = C_6H_4(NH_2)_2 + BaCO_3$$
Diamidobenzoësäure — Diamidobenzol.

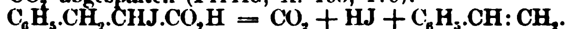
Eine ziemlich glatte Loslösung von CO_2 aus aromatischen Säuren erfolgt auch b… Schmelzen mit Aetznatron (BARTH).

Hängen zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom, so genügt schon … mäfsiges Erhitzen, um ein Mol. CO_2 abzulösen:



$$CH_3.CH(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CO_2H + CO_2$$
Isobernsteinsäure — Propionsäure.

Befinden sich Haloïd- und Carboxyl an einem Kohlenstoffatome, so wird schon d… kalte Sodalösung CO_2 abgespalten (FITTIG, *A.* 195, 170):



$$C_6H_5.CH_2.CHJ.CO_2H = CO_2 + HJ + C_6H_5.CH:CH_2.$$

VIII. Regelmässigkeiten beim Anlagern von H_2O, HClO, HCl . . . .

Ungesättigte Körper verbinden sich mit **Haloïdsäuren**, und zwar für gewöhnlich mit HJ am leichtesten, mit HCl am schwersten. Die Anlagerung der Haloïdsäure erfolgt so, dass — bei Kohlenwasserstoffen von unsymmetrischer Struktur — das Haloïd an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht (Markownikow, *Z.* 1870, 29):

$$CH_3.CH:CH_2 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3.$$

In ungesättigten Säuren geht das Haloïd zuweilen in die Nähe des Carboxyls:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH:CH.CO_2H} + HJ = \underset{\alpha\text{-Jodbuttersäure,}}{CH_3.CH_2.CHJ.CO_2H}$$

zuweilen aber auch nicht:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2:CH.CO_2H} + HJ = \underset{\beta\text{-Jodpropionsäure.}}{CH_2J.CH_2.CO_2H}$$

In diesem Beispiel ist das Haloïd sogar zum wasserstoffreicheren Kohlenstoffatom gegangen.

Wenn sich Wasser an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff anlagert, so geht das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom:

$$\underset{\text{Isobutylen}}{(CH_3)_2.C:CH_2} + H(OH) = \underset{\text{Trimethylcarbinol.}}{(CH_3)_3.C(OH)}$$

Unterchlorige Säure verbindet sich mit Carbüren so, dass das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht:

$$\underset{\text{Propylen}}{CH_3.CH:CH_2} + HOCl = \underset{\text{Propylenchlorhydrin.}}{CH_3.CH(OH).CH_2Cl}$$

Isobutylen verbindet sich indessen in anderer Weise mit HClO:

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + HClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2(OH).$$

Henry (*B.* 9, 1032) vermuthet, dass diese letztere Art der Anlagerung von ClHO am häufigsten eintreten wird.

Markownikow (*Ж.* 8, 21): Wenn ein ungesättigter Körper CnHmX sich mit einem Körper YZ verbindet, so geht — bei verhältnissmäßig niederer Temperatur — der negative Bestandtheil Y an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom oder an dasjenige Kohlenstoffatom, das schon ein negatives Element (oder Gruppe) enthält. In höherer Temperatur erfolgt das Umgekehrte:

$$\underset{\text{Jodvinyl}}{CH_2:CHJ} + HJ = \underset{\text{Aethylidenjodür.}}{CH_3.CHJ_2}$$

$$CH_3.CH:CH_2 + ClJ = CH_3.CHCl.CH_2J.$$

Die Reaktionen der direkten Anlagerung erfolgen übrigens glatt nur bei Kohlenwasserstoffen. Sind im ungesättigten Körper negative Gruppen enthalten, so verläuft die Reaktion nach beiden Richtungen:

$$\underset{\text{Bromallyl}}{CH_2:CH.CH_2Br} + HBr = \underset{\text{Normalpropylenbromid}}{CH_2Br.CH_2.CH_2Br} = \underset{\text{Gewöhnliches Propylenbromid.}}{CH_3.CHBr.CH_2Br}$$

Bromallyl giebt mit HBr bei niederer Temperatur vorzugsweise Normalpropylenbromid — entgegen Markownikow's Regel.

Besitzt der ungesättigte Kohlenwasserstoff eine symmetrische Vertheilung der Wasserstoffatome, so geht — beim Anlagern von HJ — das Jod an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem Methyl (wasserstoffreichsten Kohlenstoff) am nächsten ist:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3 + HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3.$$

Ein Kohlenstoffatom vermag nur eine Hydroxylgruppe zu binden. Daher existirt das Hydrat der Kohlensäure $CO(OH)_2$ nicht. Chloralhydrat $CCl_3.CHO + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$ ist eine der seltenen Ausnahmen von dieser Regel.

Dagegen können zwei und noch mehr Alkoholreste (RO) oder zwei Säurereste (R_1O) mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein.

$CH_3.CH(OC_2H_5)_2$	$CH_3.CH(OC_2H_3O)_2$	$CH(OC_2H_5)_3$	$C(OC_2H_5)_4$
Acetal	Essigsaures Aldehyd	Dreibasischer Ameisenäther	Orthokohlensaurer Aether.

Körper, wie das Acetal, sind sehr beständig: Acetal bleibt beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr unverändert.

Hydroxyl und Haloïde können nicht mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein. Ein Körper $R.CR_1(OH)Cl$ würde im Momente seiner Bil-

dung sofort in $R.C.R_1O + HCl$ zerfallen. Dagegen ist es wiederum möglich, einen Alkoh... rest und ein Haloïd an ein Kohlenstoffatom zu binden:

$$CH_3.CHCl(OC_2H_5)$$

Aldehydchloräthyl.

Abtrennen von Haloïdsäuren (resp. von **Haloïden**). Wenn einem Haloïdderiv... — etwa durch alkoholische Kalilauge — das Haloïd in Form von HX entzogen wird, ... entnimmt das Haloïd stets den Wasserstoff vom nächsten Kohlenstoffatom:

$$CH_3.CH_2.CH_2J - JH = CH_3.CH:CH_2.$$

Befindet sich das Haloïd zwischen zwei hydrogenisirten Kohlenstoffatomen, so entnimmt es den Wasserstoff vom wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome (SAYTZEW, *A.* 179, 300):

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3 - HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3.$$

Die Haloïdäther tertiärer Alkohole verlieren das Haloïd unter den gleichen Bedingungen; das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom giebt ein Atom Wasserstoff ab:

$$(CH_3)_2.CJ.CH_2.CH_3 - HJ = (CH_3)_2.C:CH.CH_3.$$

Die Methylgruppe wird überhaupt nur angegriffen, wenn sie allein vorhanden ist:

$$(CH_3)_3.CJ - HJ = (CH_3)_2.C:CH_2.$$

Einem ungesättigten Haloïdderivat, das nur Methylgruppen enthält, wird keine H... loïdsäure entzogen. Das gebromte Isobutylen $(CH_3)_2.C:CHBr$ wird von höchst con... centrirter Kalilauge bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali tritt wohl ... Reaktion ein, aber es wird kein HBr herausgenommen, sondern das Brom wird ge... Aethoxyl OC_2H_5 ausgetauscht (BUTLEROW):

$$(CH_3)_2.C:CHBr + KOH + C_2H_5(OH) = (CH_3)_2.C:CH(OC_2H_5) + KBr + H_2O.$$

IX. Elektrolyse organischer Säuren.

Die organischen Verbindungen leiten meist nur sehr schwer die Elektricität ... werden nur schwer durch den elektrischen Strom zerlegt. Am leichtesten zerlegbar ... die Säuren und besonders deren Alkalisalze.

Die Spaltung der Säuren durch den galvanischen Strom erfolgt derart, dass am ne...tiven Pol der Wasserstoff (resp. das Metall) des Carboxyls auftritt, der Rest am positiv... Pol. Dieser Rest zerfällt sofort weiter in CO_2 und Kohlenwasserstoffe etc. (BOURGO... *A. ch.* [4] 14, 157):

$$\left.\begin{array}{l} CH_3.CO_2\ H \\ CH_3.CO_2\ H \end{array}\right\} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,CO_2$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_2.CO_2\ H \\ | \\ CH_2.CO_2\ H \end{array}\right\} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + 2\,CO_2 \qquad \begin{array}{l} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} + 2\,CO_2 + \begin{array}{c} CH(OH) \\ \| \\ CH_2 \end{array} = \left(\begin{array}{c} CH... \\ | \\ CH... \end{array}\right.$$

Bernsteinsäure Aepfelsäure Ald...

Geht die Elektrolyse, wie gewöhnlich, in wässeriger Lösung vor sich, so können ... gleichzeitig entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff secundäre Reaktionen veranlassen.

KEKULÉ (*A.* 131, 82) giebt folgende Formel für die Zerlegung einer n-basischen S... durch den galvanischen Strom:

$$C_{m+n}H_oO_{p+n}M_n + \frac{n}{2}H_2O = nCO_2 + \frac{n}{2}Me_2O + \frac{n}{2}H_2 + C_mH_oO_{p-n}.$$

M = ein Atom eines einwerthigen Metalles (Na, K).

Elektrolyse von Cyanverbindungen: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305.

Nomenklatur.

Von den bis jetzt gemachten Vorschlägen zur Reformirung der arg verwirrten No...klatur ist nur der HOFMANN's (*J.* 1865, 413) zur allgemeinen Anwendung gel... HOFMANN geht von den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} aus, welche er nach der Z... der Kohlenstoffatome benennt, unter Hinzufügung der Endsilbe *an*. Diese Endung g... über in *en* für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, in *in* für C_nH_{2n-2}, in *on* für C_nH_{2n-4}, in ... für C_nH_{2n-6}.

Für die Kohlenwasserstoffgruppen mit ungerader Anzahl von Wasserstoffatomen wi... die Endsylbe *yl* angehängt mit Ausnahme der Gruppen C_nH_{2n+1}, bei denen *an* d... Weiteres in *yl* umgewandelt wird:

$$C_nH_{2n+1}\text{ -yl},\quad C_nH_{2n-1}\text{ -enyl},\quad C_nH_{2n-3}\text{ -inyl etc.}$$

Man hat demnach:

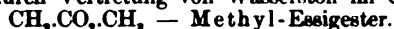
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Methan	Aethan	Propan	Quartan	Pentan
CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_5H_{11}
Methyl	Aethyl	Propyl	Quartyl	Pentyl
CH_2	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}
Methen	Aethen	Propen	Quarten	Penten
CH	C_2H_3	C_3H_5	C_4H_7	C_5H_9
Methenyl	Aethenyl	Propenyl	Quartenyl	Pentenyl
	C_2H_2	C_3H_4	C_4H_6	C_5H_8
	Aethin	Propin	Quartin	Pentin

Ungeradwerthige Alkoholradikale (Alkyle) Ra($=C_nH_{2m+1}$) erhalten die Endung *yl*. ...ureradikalen Ra.CO giebt man die Endung *oyl*.

Die Endung *ol* wird meist Hydroxylderivaten von Kohlenwasserstoffen (Alkohole, ...nole) gegeben.

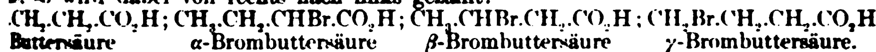
Die Endung *on* bezeichnet Ketone. Alkoholbasen erhalten die Endung *in*; Säure-...ide die Endung *id*.

Aether, Ester. Hängt ein Alkoholrest C_nH_mO an nicht oxydirtem Kohlenstoff, ...isst das Produkt: Aether. $CH_3.O.CH_3$ Dimethyläther; — $C_6H_5.OCH_3$ Methylphenyl-...r. Ist der Rest C_nH_mO aber an CO gebunden, so heisst das Produkt: Ester. ...ster entstehen also durch Vertretung von Wasserstoff im Carboxyl durch Alkyle:



$CH_3.CO_2.CH_3$ — Methyl-Essigester.

Bei den Substitutionsprodukten der Säuren bezeichnet man die vom Haloïd einge-...nenen Stellen mit α, β, γ etc. Schreibt man das Carboxyl ans Ende der Formel ...o, so wird dabei von rechts nach links gezählt:



$CH_3.CH_2.CO_2H$;	$CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$;	$CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$;	$CH_2Br.CH_2.CH_2.CO_2H$
Buttersäure	α-Brombuttersäure	β-Brombuttersäure	γ-Brombuttersäure.

Abkürzungen bei aromatischen Verbindungen: *m* = Meta; *o* = Ortho; ... Para; *s* = symmetrisch; *a* = unsymmetrisch; *v* = benachbart.

Litteratur.

Ausführliche Werke über organische Chemie.

CH. GERHARDT, *Traité de chimie organique*. 4 Bände. Paris 1853—1856.

L. GMELIN, *Handbuch der organischen Chemie*. 4 Bände (der 4. Band in drei Ab-...ungen). Heidelberg 1848—1870. Dazu zwei Supplement-Bände (Verbindungen ...—C_4). Heidelberg 1867—1868.

H. KOLBE, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie*. 3 Bände (der 3. Band ...ei Abtheilungen). Braunschweig, 1854—1876. — 2. Auflage: 1. Band 1880.

Unvollendete Werke.

E. ERLENMEYER, *Lehrbuch der organischen Chemie*. Liefrg. 1—2. Heidelberg und ...g. 1867—1868.

A. KEKULÉ, *Lehrbuch der organischen Chemie*. Erlangen. Band I (1861), II (1866), ... Lieferung 1867).

SPECIELLER THEIL.

Fettreihe.

A. Gesättigte Verbindungen.

In den gesättigten (wasserstoffreichsten) Verbindungen sind die Kohlenstof in einfacher Bindung enthalten.

I. Grenzkohlenwasserstoffe. C_nH_{2n+2}.

Vorkommen. Im amerikanischen Steinöl.

Bildung. 1. Aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$: a) durch Glühen mit Natr oder mit BaO. $CH_3.CO_2H = CH_4 + CO_2$; b) bei der Elektrolyse: $2C_2H_4O_2 = C_2H_6 +$ $+ H_2$. — 2. Aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ durch Glühen mit $C_8H_{14}O_4 = C_6H_{14} + 2CO_2$. — 3. Aus den Alkoholjodüren $C_nH_{2n+1}J$: a) durc Austausch von Jod gegen Wasserstoff: $CH_3J + H_2 = CH_4 + HJ$ oder $C_2H_5J +$ $C_2H_6 + 2J$; b) durch Jodentziehung mittelst Silber oder Natrium: $2C_2H_5J + Zn =$ $+ ZnJ_2$; wendet man hierbei verschiedene Jodüre an, so entstehen die sogenannten mischten Radikale": $C_4H_9J + C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_4H_9C_2H_5$ (= C_6H_{14} *butyl*; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 44, 275). — 4. Aus den Metallradikalen: a) durch W $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_6 + ZnO$; b) durch ein Alkoholjodür: $Zn(CH_3)_2 + 2C_4$ $2C_4H_9CH_3 + ZnJ_2$. — 5. Bei der trocknen Destillation von Torf, Steinkohlen u. 6. Beim Auflösen von Gusseisen und Stahl in Säuren entstehen gasförmige und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} (CLOEZ, *Bl.* 30, 174; 32, 405).

Die Grenzkohlenwasserstoffe zeichnen sich durch grofse Indifferenz aus. Sie direkt keine Verbindungen ein. Von Säuren und Alkalien werden sie, in der Kälte angegriffen. Nur Chlor wirkt ein, indem es den Wasserstoff in ihnen substituirt.

Methan, (Sumpfgas), CH_4.

Vorkommen und *Bildung.* Strömt an mehreren Orten (Nordamerika, P Italien) aus der Erde aus, besonders in der Umgebung des kaspischen Meeres. — Es sich bei der Fäulniss organischer Stoffe unter Wasser und entweicht in Blasen, we Schlamm stehender Gewässer aufgerüttelt wird. Ein solches Gas hält aufserdem K säure und etwas Stickstoff. Gröfsere Ansammlungen desselben bewirken die Ents von Schlammvulkanen (in Modena, Parma, Sicilien). Das Gas eines Schlammvulk der Krim bestand nach BUNSEN (*Gas. Meth.* S. 157) aus fast chemisch reinem Sum Von derselben Zusammensetzung ist das brennbare Gas in den Steinkohlengruben gende Wetter). — Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen u. dgl. entst an Methan reiches Gas (gewöhnliches Steinkohlengas hält etwa 40 Volumproc. CH_4). Knistersalz in Wiliczka entwickelt beim Auflösen in Wasser nahezu reines Su (BUNSEN). PEBAL fand (*A.* 118, 27) in einem Gase, das aus einem Spalte im Ste von Wiliczka entwich, nach Abzug der beigemengten Luft, $CH_4 = 53$, $N = 4$ $CO_2 = 3$ Volumproc.

Sumpfgas bildet sich: wenn ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasse (oder Schwefelwasserstoff) über rothglühendes Eisen geleitet wird (BERTHELOT, [3] 53, 69); beim Erhitzen von CS_2 mit PH_4J auf 120—140° (JAHN, *B.* 13, 127) Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und V stoff (BRODIE, *A.* 169, 270).

Darstellung. Man glüht ein Gemenge von 2 Thln. essigsaurem Natrium, 2 Thln. Aetzkali [und] 3 Thln. Aetzkalk (DUMAS). — BUNSEN (*Gas. Meth.*, 158) glüht essigsaures Kalium mit Aetz[ka]li. — Essigsaures Natrium und ein Gemenge gleicher Volume calcinirter Soda und pulverigen [Ka]lkhydrates wird geglüht (SCHORLEMMER, *Chem. N.*, 29,7). — Mit Wasser befeuchtetes Zink[pul]ver entwickelt beim Erwärmen mit Jodmethyl Sumpfgas (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 455 [18]73). Zu diesem Zwecke wird Zinkblech in schwache Kupfervitriollösung getaucht, nach[her] oder mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und zuletzt durch gelindes Erwärmen im [Koh]lensäurestrome getrocknet.

[D]as Sumpfgas ist farb- und geruchlos. Spec. Gew. = 0,559. 100 Vol. Wasser lösen 5,4 Vol.; Alkohol löst die 10fache Menge. Es brennt mit blasser Flamme. Mit [...] bildet es ein explosives Gemenge. Phosphor- und Antimonpentachlorid, so wie ein [...]ch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure sind ohne Wirkung. [...]es Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im Sonnenlicht tritt nach einiger Zeit heftige [...]ion ein. Im diffusen Tageslicht bewirkt Chlor eine Vertretung des Wasserstoffes.

[Aeth]an (Aethylwasserstoff, Dimethyl) $C_2H_6 = CH_3.CH_3$.

[Vo]rkommen. Im rohen Petroleum gelöst. Aus dem Delamater „Gasbrunnen" [bei Pi]ttsburg (Pensylvanien) entweicht C_2H_6, gemengt mit wenig CO und CO_2. [D]as dient zum Eisenschmelzen, Beleuchten u. s. w. (L. SMITH, *A. ch.* [5] 8, 566).

[Bi]ldung: a) Durch Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze $2CH_3.CO_2H = [C_2H_6] + 2CO_2 + H_2$. Hierbei entweicht am positiven Pol ein Gemenge von Kohlen[säure u]nd Aethan; b) durch Erhitzen von Cyanäthyl mit Kalium; c) aus Jodmethyl und [...]der Natrium (WANKLYN, BUCKEISEN, *A.* 116, 329); d) aus Zinkäthyl und Wasser [...]odäthyl, Zink und Wasser bei 180°; e) durch Erwärmen von überschüssigem Ba[riumsu]perоxyd mit Essigsäureanhydrid und Sand: $2(CH_3.CO)_2O + BaO_2 = (CH_3)_2 [+ 2CO_2?]$ $[...]O_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.*, 1865, 703). So wird ein stark verunrei[nigtes] Aethan erhalten (DARLING, *A.*, 150, 216).

Darstellung. Nach d) (durch tropfenweises Uebergießen von gekühltem Zinkäthyl mit [Wass]er); aus Jodäthyl, Zinkkupfer und Alkohol (*B.*, 6, 203) s. CH_4. Wasser, anstatt Alkohol [ve]rwendet, bewirkt eine leichtere Zersetzung, liefert aber ein durch etwas Wasserstoff ver[unrei]nigtes Aethan. — Aus Jodäthyl, Alkohol und Zinkstaub (SABANEJEW, *B.*, 6, 1810).

[Fa]rb- und geruchloses Gas, wird bei + 4° und 46 Atmosphären Druck flüssig (CAIL[LETET], *J.* 1877, 68). Spec. Gew. = 1,036. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 9,45 Vol. (SCHICKEN[DANTZ], *A.* 109, 116). Brennt mit blasser Flamme. Chlor liefert damit Chloräthyl und [höher]es Chloräthyl (SCHORLEMMER, *A.*, 131, 76; 132, 234; — DARLING).

[Prop]an $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$.

[Vo]rkommen. Im rohen Petroleum.

Bildung und *Darstellung.* Aus Isopropyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure [(SCHOR]LEMMER, *A.*, 150, 209). $CH_3.CHJ.CH_3 + H_2 = CH_3.CH_2.CH_3 + HJ$.

[Ga]s, unter — 17° flüssig. Durch direkte Einwirkung von Chlor können nur 6 Atome [Wasser]stoff darin vertreten werden. Zunächst entsteht $CH_3.CH_2.CH_2Cl$.

[Buta]n C_4H_{10}.

[D]urch Einführen von CH_3 an die Stelle von H im Propan C_3H_8 erhält man zwei [...], je nachdem das Methyl sich an ein äußeres oder an das mittlere Kohlenstoffatom [...]t. Im ersten Falle entsteht ein primärer (oder normaler), im letzteren ein se[cundä]rer Kohlenwasserstoff.

[1.] Primäres Butan, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$. (Diäthyl, Methylpropyl).

[Vo]rkommen. Im rohen Petroleum.

[Bi]ldung. Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Zink auf 150° (FRANKLAND; SCHÖYEN, [...]), 233).

Darstellung. Aus Jodäthyl und Natriumamalgam (LÖWIG, *J.*, 1860, 397).

[Fa]rbloses Gas, bei + 1° flüssig (BUTLEROW, *Z.*, 1867, 363). Spec. Gew. = 2,046 (Luft = 1), [im flüss]igen Zustande = 0,60 bei 0° (RONALDS, *J.* 1865, 507). 1 Vol. absoluter Alkohol [absorbi]rt bei 14,2° und 744,8 mm 18,13 Vol. Butan. In Wasser unlöslich. Giebt mit [Chlor] C_4H_9Cl (PELOUZE, CAHOURS).

[2.] Secundäres Butan, (Isobutan, Trimethylformen, Trimethylmethan) CH[...]

Bildung und *Darstellung.* Tertiäres Butyljodür wird allmählich auf mit Wasser über[gossene]s Zink gegossen. $2C(CH_3)_3J + Zn_2 + H_2O = 2C(CH_3)_3H + ZnJ_2 + ZnO$.

[Ga]s; wird erst bei — 17° flüssig, giebt mit Chlor tertiäres Chlorid $C(CH_3)_3Cl$. (BUT[LEROW], *A.* 144, 10).

[Pent]an C_5H_{12}. Drei Formen möglich; vom normalen Butan lassen sich zwei, vom [secundä]ren Butan ein drittes Pentan ableiten.

1. **Primäres** *(normales)* **Pentan,** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$.
Vorkommen. Im Petroleum, im Theeröl aus Boghead-Cannelkohle.
Flüssig, siedet bei 37°; spec. Gew. = 0,6263 (17°). Giebt mit Chlor: CH_3.
$CH_2.CH_2Cl$ und $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ (SCHORLEMMER, *Org. Chem.* 1871, 1
2. **Secundäres Pentan,** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im Petrol
Bildung. Neben Homologen und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} bei de
kung von Chlorzink auf Fuselöl (Gährungs-Amylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.O$

Darstellung. Aus Jodamyl, Zink und Wasser bei 140°. — Aus den rohen Am
es, durch Zusatz von Brom, abgeschieden werden.

Flüssig, siedet bei 30°, wird beim 24° nicht fest. Spec. Gew. = 0,6385 (bei 14°).
LAND, *A.* 74, 56). — Liefert beim Behandeln mit Chlor Tetrachlorpentan
das nicht unzersetzt bei 240° siedet und mit alkoholischem Kali in HCl und
(Siedep.: 200°) zerfällt. (BAUER, *J.* 1860, 405).
3. **Tertiäres Pentan,** (Tetramethylmethan). $C(CH_3)_4$.
Bildung. Aus tertiärem Jodbutyl und Zinkmethyl. $2(CH_3)_3CJ + Zn$
$2C(CH_3)_4 + ZnJ_2$. (LWOW, *Z.* 1870, 520); aus Acetonchlorid $(CH_3)_2.CCl_2$ u
methyl. (LWOW, *Z.* 1871, 257).
Flüssig, siedet bei 9,5°, erstarrt bei — 20° zu salmiakähnlichen Krystallen.
In einem normalen Kohlenwasserstoff ist ein Kohlenstoffatom mit höchst
anderen, in einem secundären mit drei, in einem tertiären mit vier K
atomen verbunden.

Hexan. C_6H_{14}. — Fünf Formen möglich: eine normale, drei secundäre, ein
Normales Hexan, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$.
Vorkommen. Im Petroleum. (Hauptbestandtheil des flüchtigsten *Petrol*
Gasolin, Canadol).
Bildung. a) Aus Hexyljodür $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ mit Zink und
säure oder mit Zink und Alkohol (ERLENMEYER, *J.* 1863, 521); — b) aus Jodp
Natrium: $2CH_3.CH_2.CH_2J + 2Na = 2NaJ + CH_3(CH_2)_4.CH_3$; — c) bei der Destil
Korksäure mit Baryumoxyd: $C_8H_{14}O_4 + 2BaO = C_6H_{14} + 2BaCO_3$; — d) durch Er
Benzol mit überschüssigem, concentrirten Jodwasserstoff auf 280°: $C_6H_6 + 8H$
$+ 8J$ (BERTHELOT, *J.* 1867, 345. — So entsteht nur C_6H_{12}. WREDEN, *A.* 187,
Flüssig, siedet bei 71,5° (SCHORLEMMER); 68,4—68,8° bei 744 mm (BRÜH
184); spec. Gew. = 0,6630 (bei 17°). Chromylchlorid $C_2O_2Cl_2$ erzeugt eine Säure
bei 145—150° siedende Flüssigkeit $C_6H_{11}ClO$, die ammoniakalische Silberlös
cirt, sich aber nicht mit Natriumbisulfit verbindet und durch Kalilauge nicht ze
(ETARD, *B.* 10, 236). — Aus Hexan und Brom entsteht sofort $C_6H_{12}Br_2$
CAHOURS, *J.* 1862, 411). Durch überschüssiges Brom erhält man, bei 120—125°,
krystallisirtes $C_6H_4Br_8$, neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_8Br_6$; bei 130—140° entsteht
sirtes C_6Br_8 (WAHL, *B.* 10, 402, 1234). Brom in siedendes Hexan getröpfel
nur *secundäres Hexylbromid* $C_6H_{13}Br$ (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250).
Secundäre Hexane. 1. Diisopropyl *(Tetramethyläthan)* $(CH_3)_2.CH.CH$
Bildung. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung
propyljodid (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184); durch überschüssigen Jodwasse
Pinakon $(CH_3)_2.C(OH).C(OH).(CH_3)_2 + 4HJ = (CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2 + 2$
(BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). — Bei einigen Reaktionen, welche die Bildung vo
Hexan voraussehen lassen, scheint — dem Siedepunkte der gebildeten Prod
— Diisopropyl zu entstehen: so beim Glühen von önanthsaurem Baryt C_6H
$CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ — CO_2. Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,668 (bei 0°) (Ric
[5] 9, 432); — aus Diallyl $(CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2)$ und Jodwasserstoff. Siede
(BERTHELOT, *Bl.* 9, 268); — aus Mannit und überschüssigem Jodwasserstoff (Bou
A. ch. [5] 6, 124). Siedep.: 58—62°. Mannit giebt mit Jodwasserstoff zunächst
$C_6H_{13}J$, welches (s. oben) durch Wasserstoff in normales Hexan übergeht.
Diisopropyl ist flüssig; siedet bei 58°; spec. Gew. = 0,6701 (bei 17,5°) (SCHO
Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure: Kohlensäure und Essigsäure.
2. Aethyl-Isobutyl $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.
Vorkommen. Im Petroleum (WARREN).
Bildung. Aus Jodäthyl und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *J.*
$CH_3.CH_2J + (CH_3)_2.CH.CH_2J + 2Na = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_3$.
Flüssig, siedet bei 62°; spec. Gew. 0,7011 (bei 0°) (WÜRTZ).
3. Das dritte (?) secundäre Hexan $(CH_3.CH_2)_2.CH.CH_3$ Methyldiäthy
entsteht aus dem Jodür des activen Amylalkohols durch Behandeln mit Jodm
Natrium. Siedep.: 60°; inactiv (LE BEL, *Bl.* 25, 546).
Tertiäres Hexan. $(CH_3)_3.C(CH_2.CH_3)$ Trimethyläthylmethan.

'*dung*. Aus tertiärem Butyljodür und Zinkäthyl.
sig, siedet bei 43—48° (GORIAINOW, *A.* 165, 107).

a C_7H_{16}. Neun Formen möglich (SCHORLEMMER, *A.* 136, 257).
males Heptan. $CH_3(CH_2)_5.CH_3$. *Vorkommen.* Im Petroleum.
lung. Durch Destillation von Azelaïnsäure mit Baryt $C_9H_{16}O_4 + 2BaO = 2BaCO_3$. — Bei der Destillation des Terpentins von Pinus sabiniana (DOUGH, n) mit Wasser (THORPE, *A.* 198, 364).
sig, siedet bei 98° (aus Steinöl); 100,5° (aus Azelaïnsäure); 98,4° (aus Pinus sabin.); r. = 0,7085 bei 0° (WARREN); 0,7006 bei 0° und 0,68856 bei 14,9° (THORPE); i 20,5° (aus Azelaïnsäure). Brechungsindex, Zähigkeit etc.: THORPE. — Brom, in Heptan getröpfelt, erzeugt secundäres *Heptylbromid* (SCHORLEMMER, *A.* 188, 253).
ındäre Heptane. 1. Aethylisoamyl $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.
'*ung*. Aus Jodäthyl und Isoamyljodid mit Natrium und ebenso aus den resp. (GRIMSHAW, *A.* 166, 163).
sig, siedet bei 90,5°; spec. Gew. = 0,6819 bei 18,5°. (WÜRTZ giebt den Siedep. d das spec. Gew. = 0,7069 bei 0°). Siedep.: 90,3° (cor.); spec. Gew. = 0,69691 gen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 216.
ıbar kommt dasselbe Heptan im Petroleum vor und entsteht auch durch Elek- ines Gemenges von essigsaurem und önanthsaurem Kali. Im letzteren Falle *rmal-Heptan* gebildet werden müssen (SCHORLEMMER; WÜRTZ, *A.* 96, 372).
riäthylmethan $(C_2H_5)_3CH$.
'*ung*. Aus Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium $CH(OC_2H_5)_3 - 3O =$ $_3$.
sig, siedet bei 95—98°; spec. Gew. = 0,689 (bei 27°) (LADENBURG, *B.* 5, 752).
ıäres Heptan. Dimethyl-Diäthylmethan $(CH_3)_2.C.(C_2H_5)_2$.
'*ung*. Aus Acetonchlorid und Zinkäthyl $(CH_3)_2.CCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (CH_3)_2. + ZnCl_2$.
sig, siedet bei 86—87°; spec. Gew. = 0,7111 bei 0° (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 142, 310).

C_8H_{18}. Achtzehn Formen möglich.
males Octan. *Vorkommen.* Im Petroleum. (Käufliches Ligroïn besteht h aus C_7H_{16} und C_8H_{18}).
'*ung*. 1. Aus Sebacylsäure und Baryt. $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{18} + 2CO_2$ (RICHE, *A.* — 2. aus normalem Butyljodid mit Natrium. $2C_4H_9J + 2Na = C_8H_{18} + 2NaJ$ MMER, *A.* 161, 280); — 3. aus dem Jodür des Methylhexylcarbinols mit Zink und . $CH_3.CHJ.C_6H_{13} + H_2 = CH_3.CH_2.C_6H_{13} + HJ$ (SCHORLEMMER, *A.* 147, 227 152). — 4. Aus normalem Octyljodid mit Natriumamalgam (ZINCKE, *A.* 152, 15).
sig, siedet bei 124°; spec. Gew. = 0,7083 bei 12,5° (*A.* 147, 227); 0,7032 bei 17° Sl). Siedep.: 125,46° (cor.); spec. Gew. = 0,71883 bei 0° (gegen Wasser von 4°); ıngscoëfficient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 217.
ındäres Octan. Diisobutyl $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.
'*ung*. Aus Isobutyljodid und Natrium (WÜRTZ, *A.* 96, 365). — Aus Isoamyljodid ropyljodid mit Natrium $(CH_3)_2.CHJ + (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J + Na_2 = C_8H_{18}$ (SCHORLEMMER, *A.* 144, 188). — Durch Elektrolyse von valeriansaurem Kali $H.CH_2.CO_2H = C_8H_{18} + 2CO_2 + 2H$ (KOLBE, *A.* 69, 261).
sig, siedet bei 108,5°; spec. Gew. = 0,7135 bei 0° (KOPP, *A.* 95, 336); 0,7088 bei 0° ts, *Soc.* 35, 125); 0,694 bei 18° (KOLBE); 0,6980 (bei 16,5° SCHORLEMMER); 0,686 0,669 bei 50°; 0,626 bei 100° (W.). Siedep.: 108,53° (cor.); spec. Gew. = 0,71110 gen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 219. — t Chromsäure: Essigsäure und Kohlensäure. — Beim Chloriren entstehen ein und ein secundäres Chlorid $C_8H_{17}Cl$ (CARLETON, *B.* 10, 908).
n höheren Reihen wächst die Zahl der Isomeren sehr bedeutend. Für C_9H_{20} für $C_{10}H_{22}$ 75 und für $C_{13}H_{28}$ sogar 357 Formen möglich (CAYLEY, *B.* 8, 1056; *B.* 8, 1542).

C_9H_{20}. 1. Das im Petroleum vorkommende Nonan ist wahrscheinlich das nor- iedep.: 150,8°. (Käufliches Petroleum-Brennöl, Kerosene, hält C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$).
obutylisoamyl $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.
'*ung*. Aus Isoamyljodid und Isobutyljodid mit Natrium.
p.: 132°; spec. Gew. = 0,7247 bei 0° (WÜRTZ, *J.* 1855, 575).
imethyl-Diisopropylmethan (?) $(CH_3)_2.C[CH(CH_3)_2]_2$ erhielt SILVA (*B.* 5, Isopropyljodid und Natriumamalgam bei 140°. — Siedep.: 130°.

Decan $C_{10}H_{22}$. 1. Im Petroleum. Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,757 bei 16°.

2. Diisoamyl $(C_5H_{11})_2$ entsteht aus Isoamyljodid (WÜRTZ), (oder $C_5H_{11}Br$ GRIMSHAW, *B.* 10, 1602) und Natrium bei 140—150° oder durch Elektrolyse von capronsaurem Alkali (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 265).

Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,7413 bei 0° (W.); Siedep.: 168° bei 751 mm (GRIMSHAW).

3. Isobutylhexyl $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_6.CH_3$. Durch Elektrolyse eines Gemenges von valerian- und önanthsaurem Alkali (WÜRTZ, *J.* 1855, 575).

Siedep.: 150—160°.

Ein bei 155—162° siedendes (mit 1 wahrscheinlich identisches) Nonan entsteht aus Terpentinöl $(C_{10}H_{16})$ und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 275° (BERTHELOT, *J.* 1869, 332).

4. Im S e nkohlentheeröl, neben Cumol u. s. w.

Siedep.: 171°; spec. Gew. = 0,7562 bei 15° (JACOBSEN, *A.* 184, 202).

Von den höheren Homologen sind noch synthetisch dargestellt:

Normales Dihexyl $C_{12}H_{26} = (C_6H_{13})_2$ aus β Hexyljodür mit Zink und Salzsäure (neben Hexan) oder durch Elektrolyse von önanthsaurem Alkali (SCHORLEMMER, *A.* 61, 277). Siedep.: 201°; spec. Gew. = 0,7738 bei 17°.

Es sind 355 isomere Carbüre $C_{12}H_{26}$ und 802 isomere $C_{13}H_{28}$ theoretisch möglich (CAYLEY; HERMANN, *B.* 13, 792).

Carbür $C_{13}H_{28}$ (oder wohl eher $C_{13}H_{26}$?).

Bildung. Beim Erhitzen von Fluoren $C_{13}H_{10}$ mit höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 7, 510).

Siedep.: 240°.

Carbür $C_{14}H_{30}$ (oder richtiger $C_{14}H_{28}$?).

Bildung. Beim Erhitzen von Anthracen $C_{14}H_{10}$ mit (100 Thl.) höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, *Bl.* 8, 239).

Siedep.: 240°.

Normales Dioctyl $C_{16}H_{34} = (C_8H_{17})_2$.

Bildung. Aus normalem Octyljodür mit Natrium (ZINCKE, *A.* 152, 15). — Bei der Destillation von Quecksilberdioctyl $Hg(C_8H_{17})_2 = (C_8H_{17})_2 + Hg$. (EICHLER, *B.* 12, 1882).

Perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 21° und siedet bei 278° (Z.). Spec. Gew. = 0,7438 bei 15° (E.).

	1.		2. (3.)		4.		5.		6. (7.)		8.		9.
	Sdp.	Sp. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Sp. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.
C_3H_8	—	—	—25—30°)[3]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	—	—	0°	0,624 (bei —1°)[3]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	30°	0,628 (18°)	30,2°	—	—	—	—	—	—	—	30—40°	—	—
C_5H_{12}	—	—	37°	—	35—37°	—	32—35°	0,626 (14°)	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	—	—	61,3°	0,676 (0°)	—	—	—	—	60—64°	—	—	—	—
C_6H_{14}	68°	0,669 (18°)	68,5°	0,689 (0°)	67—68°	0,6641 (14°)	68—70°	0,667 (13°)	75°	—	68°	0,6745 (18°)	—
C_7H_{16}	—	—	90,4°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{16}	93°	0,699 (16°)	98°	0,7085 (0°)	97—99°	0,6915 (18°)	96—98°	0,693 (12°)	95—100°)[6]	—	—	—	—
C_8H_{18}	117°	0,726 (15°)	119,5°	—	—	—	118—120°	0,723 (13°)	115—118°	0,728 (0°)	119°	0,6945 (18°)	—
C_8H_{18}	—	—	127,6°	—	122—125°	0,7207 (15,5°)	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{20}	137°	0,741	150,8°	—	147—148°	0,7279 (13,5°)	138—140°	0,744 (13°)	134—137°	—	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	161°	0,757 (16°)	—	—	166—168°	0,7394 (13,5°)	158—160°	0,758 (14°)	155—157°	0,753 (0°)	159°	0,7365 (18°)	155—160°
$C_{11}H_{24}$	181°	0,766	—	—	—	—	176—178°	0,770 (14°)	180—185°)[6]	—	—	—	178—180°
$C_{12}H_{26}$	199°	0,778 (20°)	195,8°	0,782 (0°)	193—195°	—	200°	0,784 (14°)	—	—	202°	0,7568 (18°)	195—198°
$C_{13}H_{28}$	219°	0,796 (17°)	216,2°	0,791 (0°)	212—215°	—	—	—	—	—	—	—	215—220°
[illegible]	[illegible]	[illegible]			[illegible]								[illegible]

nzkohlenwasserstoffe entstehen häufig bei Zersetzungen in höherer Temperatur S. 88): durch Erhitzen von Paraffin in geschlossenen Röhren (4. THORPE, YOUNG, 1); — Erhitzen roher Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf (5. CAHOURS, 1); — Destillation des schwammigen Rückstandes von der Darstellung des Oenan- AMATO, *J.* 1872, 352); — aus Amylalkohol und Zinkchlorid, neben Kohlen- ffen C_nH_{2n} (7. WÜRTZ, *A.* 128, 225). Wir fügen hinzu die aus Petroleum URS, PELOUZE, *A. ch.* [4] 1, 5; 2. WARREN, *Z.* 1865, 668; *J.* 1868, 330; — , STORER, *Z.* 1868, 228; 3. LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185), und aus den Destilla- ukten der Bogheadkohle (8. WILLIAMS, *A.* 102, 126; 108, 384; 125, 106; 126, 103), nelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 103) erhaltenen, sowie beim Lösen von Spiegel- Säuren (neben C_nH_{2n}) (9. CLOËZ, *Bl.* 30, 174), gebildeten Carbüre.

affin, Solaröl, werden durch Destillation von Braunkohle (auch Torf, Boghead- a.) gewonnen. Der rohe Theer wird rectificirt, wobei zunächst Oele übergehen Paraffin. Die Oele werden durch Aetznatron von Kreosot befreit, mit Schwefel- d dann mit Wasser gewaschen und hierauf rectificirt. Es geht zunächst Benzin c. Gew. 0,77—0,79), dann Solaröl (Brennöl, spec. Gew. 0,825—0,830), hierauf schwe- chmieröl) und zuletzt Paraffin. Das Rohparaffin wird mit concentrirter Schwefelsäure lt, mit Wasser gewaschen und dann destillirt, um noch flüchtiges Oel abzuscheiden. er Kälte erstarrte Destillat wird gepresst, dann wiederholt mit Benzin zusammen- zen, gepresst und endlich durch Thierkohle entfärbt. Das in den schweren nthaltene Paraffin kann daraus durch starkes Abkühlen gewonnen werden.

Ozokerit in Galizien, Rumänien, auf der Insel Tschelekän an der Ostküste imeeres und auf der Insel Swjatoi bei Baku (hier Nefte-gil genannt), ist ein s Paraffin. Es wird destillirt und hierbei noch einiges Oel erhalten, oder man direkt (*Ceresin*).

ge natürliche Erdöle halten ansehnliche Mengen Paraffin. Das Rangoon-Oel hält 6°/₀ Paraffin und 41°/₀ Leuchtöle.

ffin besteht aus einem Gemisch sehr kohlenstoffreicher Homologen des Methans. et sich durch eine hohe Indifferenz aus: selbst rauchende Schwefelsäure ist ohne darauf (parum affinis). Chlor wirkt erst in höherer Temperatur ein. Durch tes Krystallisiren aus Alkohol werden Antheile erhalten, deren Schmelzpunkte 45 und 65° liegen. Die Analysen lassen nicht über die Formel entscheiden:

chnet für

	$C_{21}H_{44}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{27}H_{56}$	Mittel der Analysen
C	85,13	85,21	85,26	85,15
H	14,87	14,79	14,74	14,85
	100,00	100,00	100,00	100,00

ON, *J.* 1857, 480).

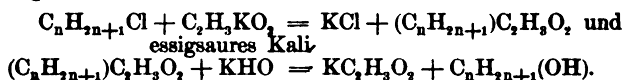
Paraffin des Handels enthält meist etwa 1°/₀ Sauerstoff, der ihm durch Erhitzen rium im Rohr entzogen werden kann. Der im Alkohol schwer lösliche Antheil nkohlenparaffins schmilzt bei 37° und enthält $C_{20}H_{42}$, neben anderen Kohlen- ffen. Durch Erhitzen mit PCl_5 kann daraus ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ dargestellt LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69).

ch Behandeln von erhitztem Paraffin mit Chlor erhielt BOLLEY (*A.* 106, 230) welche etwa den Formeln $C_{25}H_{46}Cl_6$ bis $C_{25}H_{37}Cl_{15}$ entsprachen. — GILL und (*Z.* 1865, 65) oxydirten Paraffin mit Chromsäure und mit verd. Salpetersäure, lten *Cerotinsäure* $C_{27}H_{54}O_2$, Essigsäure, Bernsteinsäure u. s. w. — Durch Salpeter- säure entsteht aus Paraffin die *Paraffinsäure* $C_{13}H_{26}NO_4$(?) ein bei — 10° er- s Oel, vom spec. Gew. = 1,14 bei 14°, deren Salze amorph sind (CHAMPION. *J.* 1872, 352). Mit rauchender Salpetersäure liefert Paraffin Bernsteinsäure, säure $C_{24}H_{48}O_2$, aber keine Cerotinsäure (POUCHET, *Bl.* 23, 111). Das Paraffin wenigstens 24—27 Atome Kohlenstoff.

ch längeres Erhitzen auf 150°, an der Luft, färbt sich Paraffin braun, unter f-Absorption (BOLLEY, TUCHSCHMID, *Z.* 1868, 500). In verschlossenen Gefäfsen hen Temperatur ausgesetzt, spaltet sich Paraffin, unter Abgabe von wenig Gasen, nwasserstoffe C_nH_{2n}(C_5H_{10} bis $C_{11}H_{22}$) und C_nH_{2n+2}(C_5H_{12} bis $C_{11}H_{24}$) und noch feste, nicht unzersetzt flüchtige Homologe (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 1). — n des Paraffins: FILIPPUZZI, *J.* 1855, 630. — Steinöl und Paraffin in Lava: RI, *B.* 10, 293.

II. Alkohole. $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n+1}(OH)$.

Als *Alkohole* bezeichnet man Hydroxyl(HO)-Derivate der Kohlenwasserstoffe. E größtentheils unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren Löslichkeit im Wasser, mit st dem Kohlenstoffgehalte, abnimmt. Sie entstehen, indem man die Chlorderivat Grenzkohlenwasserstoffe mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. C_nH $+ H_2O = C_nH_{2n+1}.OH = HCl$. Bei wenig Wasser würde die freiwerdende Sal eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne bewirken: $C_nH_{2n+1}.OH + HCl = C_nH$ $+ H_2O$, d. h. ein Theil des Chlorides bliebe unverändert. Man verhindert die W der Salzsäure durch einen Zusatz von Base zum Wasser, oder man stellt zunäch Aether einer sauerstoffhaltigen Säure dar, und zerlegt denselben durch Beh mit Alkali, unter gewöhnlichem Druck:

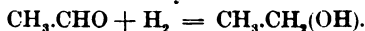


$$C_nH_{2n+1}Cl + C_2H_3KO_2 = KCl + (C_nH_{2n+1})C_2H_3O_2 \text{ und}$$
essigsaures Kali
$$(C_nH_{2n+1})C_2H_3O_2 + KHO = KC_2H_3O_2 + C_nH_{2n+1}(OH).$$

Die Alkohole erinnern, in ihrem Verhalten, an die Basen der Mineralchemie. Wie verbinden sich die Alkohole direkt mit Säuren, aber die Bildung dieser Verbindun zusammengesetzte Aether genannt — erfolgt für gewöhnlich nicht quantitativ, die ganze Masse beider Componenten. In den zusammengesetzten Aethern sind die schaften der (unorganischen) Säuren meist verdeckt: in dem salzsauren Aethyläthe z. B. durch Silberlösung kein Chlorsilber gefällt, die Kohlensäure-Aether brausen mit Säuren. Trotz dieser scheinbaren Beständigkeit können aber die zusammenge Aether schon durch Wasser in ihre Bestandtheile gespalten werden.

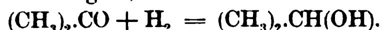
In den Alkoholen kann der Wasserstoff des Hydroxyls auch durch Metalle ve werden, doch gelingt eine derartige Substitution direkt nur durch stark elektrop Metalle wie Kalium oder Natrium. Die gebildeten Metallderivate werden durch zersetzt.

Je nachdem das Hydroxyl an ein zweifach-, einfach- oder gar nicht genisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man die Alkohole als pri secundäre und tertiäre. Erstere halten also die Gruppe $R.CH_2.OH$ (wo R e liebiges Kohlenwasserstoffradikal bedeutet) und gehen bei der Oxydation in eine mit gleichem Kohlengehalte über: $R.CH_2.OH + O_2 = R.CO.OH + H_2O$. Sie ent durch Behandeln der entsprechenden Aldehyde mit Wasser und Natriumamalgam:



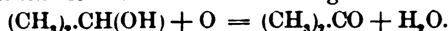
$$CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2(OH).$$

Die secundären Alkohole $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\!CH.(OH)$ entstehen durch Wasserstoffanlagerun mittelst Wasser und Natriumamalgam) an Ketone.



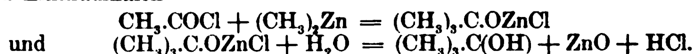
$$(CH_3)_2.CO + H_2 = (CH_3)_2.CH(OH).$$

Bei der Oxydation werden sie wieder in Ketone übergeführt:



$$(CH_3)_2.CH(OH) + O = (CH_3)_2.CO + H_2O.$$

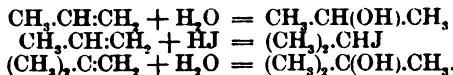
Die tertiären Alkohole $(RR_1R_{11}).C(OH)$ entstehen bei der Wechselwirkung von chloriden und Zinkradikalen



$$CH_3.COCl + (CH_3)_2Zn = (CH_3)_3.C.OZnCl$$
$$\text{und} \quad (CH_3)_3.C.OZnCl + H_2O = (CH_3)_3.C(OH) + ZnO + HCl.$$

Bei der Oxydation liefern tertiäre Alkohole kein Produkt mit gleichem Kohlenstof wie primäre und secundäre Alkohole, sondern sie geben Säuren mit weniger Kohl atomen als sie selbst im Molekül besitzen. — Tertiäre Alkohole unterscheiden sic dadurch von den primären und secundären Alkoholen, dass sie sich nicht mit verbinden (MENSCHUTKIN, Ж. 10, 368).

Secundäre und tertiäre Alkohole, sowie deren Aether, werden ferner gebildet direkte Anlagerung von Wasser, resp. Säuren, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe Je nachdem hierbei das Hydroxyl (oder der Säurerest) an freien Kohlenstoff oder hydrogenisirtes Kohlenstoffatom tritt, resultirt ein tertiärer oder secundärer Alkoho deren Aether).



$$CH_3.CH:CH_2 + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_3$$
$$CH_3.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2.CHJ$$
$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_3.$$

Von den isomeren Alkoholen besitzen die primären Alkohole den höchsten, die t stets den niedersten Siedepunkt. Dasselbe gilt für die correspondirenden Aether meren Alkohole.

ınd tertiäre Alkohole sind weniger beständig als primäre. Bei der Ein- ·dener Reagenzien, besonders von Säuren, zerfallen sie viel leichter in ılenwasserstoffe C_nH_{2n}.

tur der Alkohole. Bezeichnet man den Holzgeist $CH_3.OH$ als **Carbinol**, $CH_3.CH_2(OH)$ = Methylcarbinol, — Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2(OH)$ ıl u. s. w.

ier Alkohole: s. S. 119.

r Alkohole: KOLBE, *A.* 132, 102.

ol (Holzgeist) $CH_3.OH$.

n. An Salicylsäure gebunden im Gaultheria-Oel.

Bei der trocknen Destillation des Holzes und der Runkelrübenmelasse 7, 148).

ng. Der vom Theer abgegossene rohe Holzessig wird mit Kalk gekocht und der ıende Holzgeist rectificirt und dann mit Wasser verdünnt. Dadurch werden ngen, Kohlenwasserstoffe u. s. w. gefällt. Der wässerige Holzgeist wird destillirt k entwässert. Um ihm die letzten Beimengungen an Aceton und fremden ziehen, stellt man einen zusammengesetzten Aether dar, reinigt diesen durch d zerlegt ihn durch ein Alkali. Es resultirt ein wässeriger Holzgeist, der (über Kalk) zu entwässern ist. Man bereitet zu diesem Zweck zunächst *lester* und verseift denselben durch Kochen mit Wasser (WÖHLER, *A.* 81, 376) nmoniak (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 7, 1494). Man zerlegt benzoësauren durch Digeriren mit einer Lösung von 1 Thl. Aetznatron in 3 Thle. Wasser (CARIUS, *A.* 110, 210). — 3 Thle. Ameisensaures Methyl werden mit (in 6 Thle. Wasser gelöst) digerirt. (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1928).

e des rohen Holzgeistes (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1920): wenig Aldehyd, Di- Allylalkohol, Aceton, Methyläthylketon und höhere Acetone, aus denen durch ·lol und symmetrisches Dimethyläthylbenzol abgeschieden werden kann.

ire Bestimmung des Holzgeistes. Zur Prüfung des käuflichen Holz- n 5 Ccm desselben langsam auf 30 g Jodphosphor tropfen (in der Minute ann erwärmt man am Rückflusskühler 5 Minuten lang im Wasserbade s Jodmethyl ab. Das Destillat versetzt man mit Wasser bis zu 25 Ccm, stimmt das Volumen des gebildeten Jodmethyls. 5 Ccm chemisch reinen estillirten Holzgeistes geben 7,45 Ccm Jodmethyl, statt der theoretischen (KRELL, *B.* 6, 1310). GRODZKI und KRÄMER (*B.* 7, 1495; 9, 1928) ziehen PJ_3 anzuwenden, und, nach dem Zutropfen des Holzgeistes, 5 Ccm einer ıl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) zufließen zu lassen. ·irt, destillirt u. s. w.

tal $C_2H_4(OCH_3)_2$, das im rohen Holzgeist vorkommt und bei 64° siedet, ıch Jodmethyl, verbindet sich aber nicht mit Anilin zu Dimethylanilin. ist zur Darstellung von Dimethylanilin dienen, so liefert die PJ_3-Probe, ·on Methylacetal, falsche (zu hohe) Resultate. (KRÄMER, GRODZKI).

ng von Aceton im Holzgeist. Die Gegenwart von Aceton wirkt sehr lie Darstellung von Dimethylanilin. Zur Bestimmung desselben schüttelt getheilten Mischcylinder, 10 Ccm Doppelt-Normalnatronlösung mit 1 Ccm iebt, unter Schütteln, 5 Ccm Doppelt-Normaljodlösung hinzu, und später n Aether. Die Aetherschicht wird gemessen, ein aliquoter Theil derselben ı, auf einem Uhrglase verdunstet und das rückständige Jodoform ge- wicht des Jodoforms (auf die ganze Aetherschicht berechnet), mit 0,28 bt die in 1 Ccm Holzgeist enthaltene Menge Aceton an. Enthält der 1% Aceton, so ist eine kleinere Menge (als 1 Ccm) davon anzuwenden. 3, 1002).

·eise und Bestimmung von Holzgeist im Weingeist, wird das rohe Jod- lin erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein ochsalz, Kupfernitrat und Quarzsand in Anilinviolett übergeführt. Man t in Alkohol und schätzt durch colorimetrisches Vergleichen den Gehalt geist (RICHE, BARDY, *B.* 8, 697).

alkohol in jeder Hinsicht analoge Flüssigkeit. Wirkt im verdünnten Zu- eingenommen, berauschend, in concentrirtem Zustande giftig. Löst Fette, w. in derselben Weise wie Weingeist und wird daher (in England) häufig zteren in der Industrie benutzt. Siedep.: 66,78° (REGNAULT) 64,8°; (VIN- NAL, *Bl.* 33, 469); 65,75—66,25° (GRODZKI, KRÄMER); spec. Gew. = 0,8142 ei 15°, 0,796 bei 20°. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction ein.

Spec. Gew., Siedepunkt, spec. Wärme u. s. w. von wässrigem Holzgeist: A. J. 1872, 55.

Gewichts-Proc. an Holzgeist	Spec. Gew. bei 10°	Spec. Gew. bei 20°	Siedep.	Volumen-Procente	Spec. Gew. bei 15°
10	0,98632	0,98384	82,57°	2	0,9971
20	0,97478	0,97080	75,26°	5	0,9929
30	0,96222	0,95675	70,68°	10	0,9879
40	0,94729	0,94054	68,31°	20	0,9742
50	0,92991	0,92205	67,08°	40	0,9500
60	0,91048	0,90207	65,75°	50	0,9345
70	0,88933	0,88035	64,65°	60	0,9234
80	0,86598	0,85655	63,13°	80	0,8713
90	0,84054	0,83079	60,96°	90	0,8462
100	0,81371	0,80334	58,60°	100	0,7995

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 87).

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub zerfällt der Methylalkohol i Kohlenoxyd und Wasserstoff, neben sehr kleinen Mengen Methan (JAHN, *B.* 13, Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Holzgeist entstehen hauptsächlich gasförmige wasserstoffe C_nH_{2n+2}, neben etwas Hexamethylbenzol (LEBEL, GREENE, *J.* 1878, Bei der Elektrolyse einer Mischung von Holzgeist und verdünnter Schwefelsäure Methylal $CH_2(OCH_3)_2$. (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 290). — Natriummethylat CH_3O bindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Essigsäure. Lässt man CO auf ein (von CH_3ONa und Natriumacetat einwirken, so entsteht Propionsäure und eine be 230° siedende, flüssige Säure $C_8H_{16}O_2$(?) (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 312).

Verbindungen. Holzgeist verbindet sich mit Basen und Salzen, nach Art des l wassers. $LiCl.3CH_4O$ (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 374). — $Na.CH_3O.2CH_4O$ (FRÖLICH, *A.* 20 $MgCl_2.6CH_4O$ (SIMON). — $CaCl_2.4CH_4O$. Sechsseitige Tafeln; wird durch Wasser g zersetzt sich nicht bei 100°. (KANE, *A.* 19, 168). — $BaO.2CH_4O$. Nadeln. (DUMAS, I *A.* 15, 10). — $TlCH_3O$ (LAMY, *J.* 1864, 466). — $SbCl_5.CH_4O$ Blätter; schm. bei 81° (W *J.* 1876, 332). — Verhalten von Holzgeist gegen $SnCl_4$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, BFl_3, $SiFl_4$ MANN, *A.* 33, 208).

Aethylalkohol $C_2H_6O = CH_3.CH_2.OH$.

Vorkommen. Im Harne der Diabetiker, neben Aceton. Aethylverbindunge sich in den unreifen Früchten von Heracleum giganteum, Pastinaca sativa, An cerefolium (GUTZEIT, *A.* 177, 344).

Bildung. In Früchten (Aepfel, Kirschen u. s. w.) tritt, bei Abschluss von L kohol- und Essiggährung ein. Gleichzeitig wird CO_2 gebildet. (LECHARTIER, B *J.* 1869, 1097; 1874, 950). Die gleiche Reaktion erfolgt beim Aufbewahren der in Kohlensäure (PASTEUR, *J.* 1872, 852) oder in Stickstoff (MÜNTZ, *Bl.* 31, 138 kleiner Menge bei der Gährung von Mannit oder Glycerin mit Kreide und faule (BERTHELOT, *J.* 1857, 509). — Bei der Absorption des Aethylens C_2H_4 durch Schwe entsteht Aethylschwefelsäure, welche beim Destilliren mit Wasser Weingeist $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$ und $C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$ (I *P.* 14, 282). — HEMILIAN (*B.* 8, 661) fand Weingeist im rohen Holzgeist.

Darstellung. Durch Gährung des Zuckers mit Hefe. Die durch die Gleichung $= 2C_2H_6O + 2CO_2$ angedeutete Menge Alkohol wird in der Praxis nie erreicht, da Glycerin (PASTEUR, *A.* 106, 338), Bernsteinsäure (SCHMIDT, *A.* 126, 126; PASTEUR, 264) und Fuselöl, auf Kosten des Kohlenstoffs im Zucker, gebildet werden. In der brennerei wird zunächst Stärkemehl (meist gedämpfte und zerkleinerte Kartoffeln) bei durch Diastase (aus gekeimter Gerste) in Glykose verwandelt (eingemaischt). Das (die Maische) wird von den Trebern abgesondert, auf 18—20° abgekühlt (um die von Milchsäure zu vermeiden) und dann mit Hefe in Gährung gesetzt. Die weingare wird destillirt, wobei ein roher Spiritus (LUTTER) übergeht und Schlempe zurü Den Rohspiritus rectificirt man in Apparaten, welche eine sofortige Trennung des von der Hauptmenge des mit überdestillirten Wassers und Fuselöls gestatten. Diese sich als Phlegma im Dephlegmator an. Je höher die Temperatur beim Gähren wa mehr schweres Fuselöl bildet sich (PIERRE, *J.* 1871, 832). Die letzten Antheile von im Weingeist entfernt man durch Filtriren über ausgeglühte Holzkohle. Der entfusel geist giebt bei der Destillation im „Colonnen-Apparate" den Sprit, d. h. rectificirte geist von 90—96% Alkohol. Die ersten Antheile des überdestillirenden Spiritus, 1/ des Rohsprit, der Vorlauf, halten Aldehyd, Acetal, Collidin, Essigsäure und Croto

ie, PINNER, *B.* 2, 401; 3, 75; 4, 787; KEKULÉ, *B.* 4, 718). Zuletzt kommt der „uf" ($^1/_{300}$ Vol. des Rohsprit), das sogen. Fuselöl, welches Propyl-, Isobutyl- und alkohol enthält. (Zusammensetzung des Runkelrüben-Fuselöls: PERROT, *A.* 105, 64). rndischen Fuselöl fand RABUTEAU, (*Bl.* 33, 178): Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und alkohol, Methyl-Propylcarbinol und oberhalb 132° siedende Produkte.

›luter Alkohol. Die letzten Antheile Wasser lassen sich dem Alkohole nicht stillation entziehen. Man entfernt das Wasser durch geglühte Pottasche oder ten Kupfervitriol. Im Großen benutzt man Chlorcalcium, das aber mit dem eine Verbindung eingeht, die erst in höherer Temperatur allen Weingeist ab- an hat daher stets Verlust an Weingeist und kann nur in kupfernen Gefäßen Im Kleinen wendet man am besten Aetzkalk an (SOUBEIRAN, *A.* 30, 356, JEW, *Z.* 1865, 260). Man erhitzt den Alkohol mit je 250 Thln. CaO pro Liter, rbade, am Rückflusskühler. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde wird der Alkohol abdestillirt. wird eine kleine Menge Alkohol vom Kalk, bei 100° zurückgehalten. Enthält geist mehr als 5% Wasser, so muss die Operation wiederholt werden (ERLEN- [. 160, 249). Bei größerem Wassergehalt wendet man zunächst Pottasche an, der Kalk zu heftig einwirkt. Alle im absoluten Alkohol enthaltenen Spuren hen zunächst über, und auch die letzten Antheile sind wasserhaltig, da absoluter lem Kalkhydrat Wasser entzieht (SOUBEIRAN). Bringt man zum Kalk noch zbaryt BaO, so zeigt die eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit den Moment n Entwässerung an (BERTHELOT, *J.* 1862, 392).

Erhitzen von wasserhaltigem Alkohol mit Kieselsäure-Aether auf 100° entsteht Alkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5).

geist diffundirt durch thierische Membran viel langsamer als Wasser. In eine Blase eingeschlossen nimmt er daher an Stärke rasch zu (SÖMMERING). Aehn- bachtet man beim Lagern des Weingeistes (Branntweins) in Fässern.

weis von Wasser im Alkohol. In ein 12 mm breites Proberohr gießse man Benzol C_6H_6 und einen Tropfen Alkohol. Bei höchstens 3% Wasser bleibt gkeit klar, bei 3—7% Wasser entsteht eine Wolke und bei über 7% wird das Tropfen abgeschieden. — Bringt man (1 mg) Anthrachinon mit etwas Natrium- zusammen, und gießt absoluten Alkohol darauf, so tritt eine grüne Färbung beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur so erhält man eine rothe Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, m Stehen aber wieder erscheint (CLAUS, *B.* 10, 927).

nschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, Siedep. 78,4° bei 760 mm (KOPP, MEN- ; 78,3° (REGNAULT); spec. Gew. = 0,79367 bei 15° (gegen Wasser von 4°). Wird — 100° nur dickflüssig; äußerst hygroskopisch; mischt sich mit Wasser unter wickelung und Contraction. Das Maximum der Contraction entspricht ungefähr el $C_2H_6O + 3H_2O$ (49,836 Vol. Wasser und 53,939 Vol. Alkohol von 0° geben statt 103,775 Vol., MENDELEJEW). Dies deutet auf das Entstehen einer wahren g hin. Auch die „Transpiration" eines Gemisches von $C_2H_6O + 3H_2O$ ist größer, öherem oder niederen Wassergehalt (GRAHAM, *A.* 123, 102). 1 Theil Schnee n. Alkohol von 99% und 0° gemengt, bewirken eine Temperaturerniedrigung von 1 bei 70 procentigem Weingeist von —20°.

ol löst Fette, Oele, Harze (überhaupt kohlenstoffreiche Körper). Carbonate und (z. B. Gyps) sind im Alkohol unlöslich. $LiCl_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$ sind im öslich, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ aber unlöslich (Trennung des Lithium vom Kalium um, Ca und Sr von Ba...). Daher zersetzt in Alkohol gelöste Salpetersäure rbonat, aber nicht Baryum- oder Strontiumcarbonat; in Alkohol gelöste Schwefel- etzt keine Carbonate, wohl aber Acetate.

lich eingenommen wirkt der Alkohol, im verdünnten Zustande, berauschend, trirtem als tödtliches Gift. Er coagulirt die Albuminate und schützt dadurch Stoffe vor Fäulniss (Aufbewahren anatomischer Präparate).

ol, über schwach erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt in Aethylen und Wasser serstoff), während bei Dunkelrothgluth eine glatte Spaltung in CO, CH_4 und ff eintritt. $C_2H_6O = CO + CH_4 + H_2$ (JAHN, *B.* 13, 987).

ationsmittel führen den Alkohol in Aldehyd und Essigsäure über. Atmosphä- serstoff wirkt nur bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen gährung); reiner Alkohol bleibt unverändert. Alkohol mit etwas Fleisch und n SEXS versetzt, gährt, wobei Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Caprylalkohol $C_8H_{18}O$, Homologe entstehen (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308).

in Alkohol geleitet liefert Chloral; Brom bildet Bromal, Bromoform, Dibrom- und Bromkohlenstoff CBr_4 (SCHÄFER, *B.* 4, 366). Beim Destilliren mit wässe- lorkalk entsteht Chloroform. Uebergießt man trocknen Chlorkalk mit absolutem

Alkohol, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es destillirt ein grünlichgelbes Oel (Unterchlorigsäure-Aethyläther?), das sich am Lichte oder beim Erwärmen sionsartig zersetzt. Bei dieser Zersetzung treten Aldehyd, HCl, $HClO_2$, Monochlor wenig Dichloracetal u. a. Körper auf (SCHMIDT, GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 393). — B Einwirkung von Salpetersäure entstehen: Essigsäure, Glyoxal, Glyoxalsäure, Glykol Oxalsäure und Salpetrigäther. Salpetersaures Quecksilber bildet Knallquecksilber. — centrirte Schwefelsäure wirkt je nach Stärke, Quantität oder Temperatur ein und Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Letzteres entsteht immer beim Beha des Weingeistes mit stark wasserentziehenden Mitteln. — Beim Erhitzen von Alkoho schwefliger Säure auf 200° werden: Aethylschwefelsäure, freie Schwefelsäure, A $(C_2H_5)_2O$, Mercaptan $C_2H_5(SH)$ und Schwefel gebildet (PAGLIANI, *J.* 1878, 518).

Verbindungen. $LiCl.4C_2H_6O$ (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 373).

Natrium löst sich in absolutem Alkohol unter Wasserstoffentwickelung. Aus der gesät warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten $NaC_2H_5O.2C_2H_6O$. Die Verbindung verlie Vacuum bei 180° allen Alkohol und hinterlässt amorphes Natrium-Alkoholat Na.((GEUTHER, *Z.* 1868, 378). WANKLYN (*A.* 150, 200) erhielt die Verbindung $NaC_2H_5O.3C$ Chlor wirkt auf Natriumalkoholat ein unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure (l *Z.* 1869, 345). — Brom erzeugt mit freiem Natriumalkoholat NaC_2H_5O: Bromäthyl, Bı Essigäther, HBr und NaBr (BARTH, *B.* 9, 1456). Mit alkoholhaltigem Natriumalkohola stehen: Bromäthyl, Essigäther, Bromessigäther $C_2H_5.C_2H_2BrO_2$, Tetrabromäthan C (Siedep.: 150°) (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). — Jod erzeugt mit gewöhnlichem Na alkoholat wesentlich Jodmethylen CH_2J_2, neben wenig Jodoform (BUTLEROW, *A.* 107, 11

Natriumäthylat C_2H_5ONa verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Propionsäure C Wird CO bei 205° über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat geleitet, s stehen: Normal-Buttersäure, Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, eine bei 250—260° siedende fl Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ — und ferner die Ketone $C_9H_{18}O$ und C_{18} — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat und isovalerians Natrium bei 160° entstehen die flüssigen Säuren $C_7H_{14}O_2$ (Siedep.: 220°), $C_{11}H_{1}$ (Siedep.: 270—280°), $C_{13}H_{20}O_2$ (?) (Siedep.: 280—300°), $C_{23}H_{30}O_2$ (?) (Siedep.: über Mesitylensäure, — und die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{28}H_{42}O$ (?) (Siedep.: 200— $C_{27}H_{46}O$ (?) (Sdp.: 240—260°), $C_{45}H_{66}O$ (?) (Sdp.: über 360°) (GEUTHER, *A.* 202, 305 u.

$K.C_2H_5O$. Alkoholische Kalilösung färbt sich bald braun, infolge der Bildung von Ald harz. Alkoholisches Kali wirkt reducirend auf Nitrokörper, nach MAUMENÉ (*J.* 1878, infolge eines Gehaltes an dihydrodedsaurem Kalium $K.C_4H_7O_4$ (?). Dieses Salz sol bei längerem Aufbewahren von alkoholischem Kali in dunklen, krystallinisch-körnigen M ausscheiden und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, f erhalten lassen.

$MgCl_2.6C_2H_6O$ (SIMON). — $Mg(NO_3)_2.6C_2H_6O$ (CHODNEW, *A.* 71, 256). — $CaCl_2.4C$ (CHODNEW). — $Ba(C_2H_5O)_2$. Fällt beim Kochen einer Lösung von Baryt BaO in abso Alkohol nieder. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten (BERTHELOT, *Z.* 1868, 35

$Zn(C_2H_5O)_2$. Bildet sich bei der Oxydation von Zinkäthyl an der Luft.

$AlJ_3.Al(C_2H_5O)_3$. *Bildung:* Beim Behandeln von Aluminium mit Aether und Jod ((STONE, TRIBE, *J.* 1876, 329). — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in Jodäthyl und Tho Destillirt man die Verbindung im Vacuum, so hinterbleibt eine gelblichweiße Masse Al(C Dieselbe schmilzt bei 115°, löst sich leicht in Alkohol, wird aber durch Wasser zerset $Tl(C_2H_5O)$. *Bildung:* Aus Thallium und absolutem Alkohol in Gegenwart von Sauerstoff (I *A. ch.* [4] 3, 373). — Flüssig, Spec. Gew. = 3,685. Wird durch Wasser zerlegt. I beim Erhitzen mit Holzgeist auf 150° die entsprechende Methylverbindung $Tl(CH_3($

$SnCl_4.2C_2H_6O$. Krystalle (ROBIQUET, *J.* 1854, 560). Unzersetzt flüchtig. Liefert bei hitzen mit Alkohol Chloräthyl und Aether $(C_2H_5)_2O$ (GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 45 $TiCl_4.C_2H_6O$. Krystalle. Schmlzp.: 105—110°. Wird durch Wasser leicht zersetzt (DEMA *B.* 8, 75).

$AsCl_3.C_2H_6O$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht unzersetzt bei 148°. durch Feuchtigkeit rasch zerlegt (LUYNES, *A.* 116, 368). — $SbCl_5.C_2H_6O$. Nadeln. Sch 66° (WILLIAMS, *J.* 1876, 331).

$PtCl_4.2C_2H_6O$ (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 388).

Nachweis des Alkohols. 1. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, füg Körnchen Jod hinzu und dann Kalilauge bis zur Entfärbung. Beim Erkalten sc sich Jodoform als gelbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop in charakteristi sechseckigen Tafeln erscheint. Holzgeist und Aether $C_4H_{10}O$ zeigen diese Reaktion wohl aber Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. a. Zum Nachweis von Weingeist im A $(C_2H_5)_2O$ wird Letzterer mit dem 5—10fachen Volumen lauwarmen Wasser gesch

l das abgegossene Wasser wie oben geprüft (LIEBEN, *A.* 150, 94). Oder: die zu ifende Flüssigkeit wird auf 40—50° erwärmt, 5—6 Tropfen 10 procentiger Kalilösung efügt und dann Jod in Jodkalium gelöst, bis zur Bräunung, welche durch wenig ilösung entfernt wird (HAGER, *Fr.* 9, 492).

2. Man versetzt die Flüssigkeit mit Chlorbenzoyl und zerstört den Ueberschuss davon rch schwache Kalilauge. Es tritt der eigenthümliche Geruch des Benzoësäure-Aethylers hervor (BERTHELOT, *Z.* 1871, 471).

Zum *Nachweis von Weingeist im Holzgeist* erhitzt man Letzteren mit 4 Thln. c. Schwefelsäure. Es entweicht Aethylen, das man in Brom auffängt. Holzgeist liefert ter diesen Umständen Methyloxyd $(CH_3)_2O$, das in Wasser und kalter conc. H_2SO_4 ht löslich ist (BERTHELOT, *B.* 2, 105; 8, 696). —

Oder: man oxydirt die über etwas Schwefelsäure abdestillirte Flüssigkeit mit Schwefelre und Kaliumhypermanganat, entfärbt mit Natriumhyposulfit und fügt Fuchsinlösung zu. Bei Gegenwart von Alkohol ist Aldehyd entstanden, welcher die Fuchsinlösung ieu färbt (RICHE, BARDY, *Bl.* 26, 93).

Quantitative Alkoholbestimmung. Hat man es mit einem Gemenge von ohol und Wasser zu thun, so genügen die Angaben des Alkoholometers nach ALLES, welches den Alkoholgehalt in Volumenprocenten angiebt.

Specifisches Gewicht des wässrigen Alkohols.

-Proc. hohol	Sp. Gw. bei 20° gegen Wasser von 4°	Gew.-Proc. an abs. Alk.	Sdep.	Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gw. bei 15°	Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gw. bei 15°
100	0,78945	10	90,98	1	0,9985	35	0,9594
90	0,81801	20	86,50	2	0,9970	40	0,9523
80	0,84366	30	84,01	3	0,9956	45	0,9440
70	0,86781	40	82,52	5	0,9929	50	0,9348
60	0,89129	45	81,99	10	0,9867	60	0,9141
50	0,91400	50	81,33	15	0,9812	70	0,8907
40	0,93511	60	80,47	20	0,9763	80	0,8645
30	0,95403	70	79,61	25	0,9711	90	0,8346
20	0,96877	80	78,84	30	0,9657	100	0,7947
10	0,98195	90	78,01	(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 88).			
NDELEJEW, *Z.* 1865,		100	77,89				
n. *P.* 138, 103 u. 230).		(DUPRÉ, PAGE, *J.* 1869, 96).					

Bei Gegenwart gelöster Stoffe wird ein bestimmtes Volumen der alkoholhaltigen ssigkeit zur Hälfte abdestillirt, das Destillat auf das ursprüngliche Volumen gebracht, l mit dem Alkoholometer geprüft. — Bei Alkoholbestimmungen im Wein ist demben — zur Bindung der Essigsäure — vorher Kalk oder Natron zuzusetzen. Enthält das stillat Ammoniak, so muss es, nach Zusatz von verd. H_2SO_4, nochmals destillirt werden AUMENÉ, *A. ch.* [5] 9, 496).

Oder: man bestimmt den Siedepunkt des alkoholischen Gemisches; — man ermittelt n Ausdehnungscoëfficient im Dilatometer; — GEISSLER's Vaporimeter giebt den koholgehalt durch die Tension der Dämpfe der siedenden Flüssigkeit an; — einen halt von höchstens 20% Alkohol erkennt man durch die Erhebung im Capillarrohr iquometer, VALSON, *J.* 1867, 14); — man zählt die Tropfen beim Ausfließen von ner Flüssigkeit aus feiner Oeffnung (DUCLAUX, *J.* 1870, 32 u. *B.* 7, 596).

Alkoholgehalt verschiedener Getränke (GLÄSSNER, *J.* 1872, 1043):

Rheinwein	8,4 — 10,0	Tokayer	16,84
„ geringere Sorte	7,8 — 8,4	Xeres	20,96
Bordeaux	10,5		
Malaga	12,5		
Bier	2,9	Porter	4,2
Bockbier	4,0	Ale	8,9
Portwein	15,0	Rum, Cognac	53,4 — 53,7
Genever	51,6	Whisky	54,3

Geistige Getränke. Rum wird in West- und Ostindien durch Gährung von ckerrohr-Melasse bereitet; Arrac aus Reis (auf Java), Cognac (Franzbranntwein) rch Destillation von Wein in Cognac (Frankreich). — Durch Destillation gegohrener chtsäfte erhält man: 1) Kirschwasser (badischer Schwarzwald, Schweiz), dessen halt an freier Blausäure herrührt, da man den Kirschensaft mit zerschlagenen, amygdalinhaltigen Kirschkernen gähren lässt; 2) Slibowitz aus Zwetschen. — Genever (Gin). m Branntwein werden, bei der Rectification, Wachholderbeeren zugesetzt. — Beim Ab-

sinth (Schweiz) giebt man dem Branntwein Wermuth, Anis und Fenchel zu und führt das Destillat durch Wermuth, Melisse und Ysop. — Whisky ist Kornbranntwein, dessen Geruch von dem Rauche des beim Malzdarren verwendeten Torfes herrührt. — Kumis wird durch Gährung von Stutenmilch bereitet. — Wein entsteht durch Gährung des Traubenmostes und enthält, aufser den gewöhnlichen Produkten der Alkoholgährung, Weinsäure, Aetherarten, Mineralsalze u. s. w. Der Farbstoff der rothen Weintrauben ist in Wasser unlöslich, daher ist auch der Most dieser Beeren fast farblos. Indem man die zerquetschten Beeren mit den Schalen gähren lässt, entsteht Alkohol, welcher den blauschwarzen Farbstoff der Schalen löst. Die freie Weinsäure des Traubensaftes wandelt dann diese Farbe in eine röthliche um. Zu gleicher Zeit wird aus den Schalen Gerbstoff ausgezogen, der in weifsen Weinen meist fehlt. Südliche Weine haben mehr Zucker und Alkohol, nördliche mehr Säure und Bouquet. Das Letztere wird durch die Gegenwart sehr geringer Mengen verschiedener Aetherarten bedingt, welche meist langsam entstehen, durch zu langes „Lagern" aber oft wieder verschwinden. Beim Gähren des Mostes scheidet sich an den Wänden der Fässer Weinstein ab, und auf dem Boden Weinhefe. Aus Letzterer gewinnt man, durch Destillation, Branntwein und Oenanthäther (Weinöl, Drusenöl), der einen specifischen Weingeruch besitzt und zur künstlichen Weinbereitung benutzt wird. Aus der Weinhefe kann dann noch Weinstein und eine feine Kohle gewonnen werden (Rebschwarz). Die Trester verarbeitet man auf Wein oder Branntwein, Weinstein, Pottasche und Rebschwarz.

Alkohole C_3H_8O.

Je nachdem man in der rationellen Formel des Weingeistes $CH_3.CH_2.OH$ ein Wasserstoffatom am ersten oder zweiten Kohlenstoffatom durch Methyl ersetzt, erhält man normalen oder secundären Propylalkohol.

1. **Normaler** (primärer) **Propylalkohol** (Aethylcarbinol) $CH_3.CH_2.CH_2.OH$.

Vorkommen. Im Weintreberfuselöl (CHANCEL., *J.* 1853, 503 und *A.* 151, 2..), im Vorlauf des Rohspiritusfuselöls (KRÄMER, PINNER *B.* 3, 75; FITTIG *Z.* 1868, ..; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 265).

Bildung. Durch Erhitzen von Allylalkohol mit Kali (TOLLENS, *Z.* 1870, 4..; 1871, 249). — Aus Propionsäure-Aldehyd oder Anhydrid mit Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 148, 251; 160, 231; 161, 18). — Entsteht, in kleiner Menge, bei der Gährung von Glycerin durch Spaltpilze (FITZ, *B.* 13, 1311).

Stark alkoholisch riechende Flüssigkeit; brennt mit leuchtender Flamme. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird durch Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Siedep.: 97,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8205 bei 0°, 0,8066 bei 2.. Giebt oxydirt: Propion-Aldehyd und -Säure. — Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in C_3H_6 und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *B.* 13, 988). —

$Na.C_3H_7O.2C_3H_8O$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). —

Substitutionsprodukte: Dichlorpropylalkohol u. s. w. siehe **Allylalkohol**. Derivate: SCHMIDT, *Z.* 1870, 576; LINNEMANN, *A.* 161, 18).

2. **Secundärer Propylalkohol** $(CH_3)_2.CH.OH$ (Dimethylcarbinol, Isopropylalkohol, Pseudopropylalkohol) (FRIEDEL, *A.* 124, 324).

Bildung. Aus wässerigem Aceton und Natriumamalgam: $(CH_3)_2.CO + H_2 =$ $(CH_3)_2.CH.OH$; — aus Propylenoxyd, Wasser und Natriumamalgam: $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle O + H_2 =$ $(CH_3)_2CH.OH$. — Propylen C_3H_6 verbindet sich mit Schwefelsäure zu Isopropylschwefelsäure und Letztere zerfällt beim Destilliren mit Wasser in Schwefelsäure und secundären Propylalkohol (BERTHELOT, *J.* 1855, 611). — Bei folgenden zwei Reaktionen entsteht, wider Erwarten, secundärer Propylalkohol anstatt des primären. 1. Aus Zinkmethyl und Glykoljodhydrin $CH_2J.CH_2.OH$ (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 145, 257); — 2. aus Propylamin und salpetriger Säure, neben Normalpropylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2 + HNO_2 =$ $(CH_3)_2.CH.OH + N_2 + H_2O$ (LINNEMANN, *A.* 161, 43). In diesem Falle wird Propylen frei und verbindet sich, in statu nascendi, zum Theil mit Wasser zu secundärem Propylalkohol (MEYER, *B.* 9, 535; vgl. LINNEMANN *B.* 10, 1111). — Bei längerem Erhitzen von 1 Theil C_3H_7J und 20 Theilen H_2O auf 100° (NIEDERIST, *A.* 186, 391).

Darstellung. Man kocht 1 Theil Isopropyljodür mit 10 Theilen Wasser und überschüssigem Bleioxydhydrat am Rückflusskühler (FLAVITZKY, *A.* 175, 380); — 1 Vol. Aceton wird mit 5 Vol. Wasser gemischt und Natriumamalgam allmählich zugesetzt (LINNEMANN, *A.* 136, ..).

Flüssig, siedet bei 82,85° (cor.); spec. Gew. = 0,7876 bei 16°; 0,7887 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 12). — Bildet mit Chlorcalcium eine krystallisirte Verbindung. Mischt man den Alkohol mit conc. Chlorcalciumlösung und erwärmt auf ..

tstehen zwei Schicht die beim Erkalten verschwinden. Giebt beim Oxydiren Aceton. brom entsteht Acet secundäres Propylbromid u. s. w. — Charakteristisch für den opylalkohol ist, da sein Benzoësäureester $C_7H_5O_2.C_3H_7$ bei der Destillation sich in Benzoësäure und Propylen spaltet (LINNEMANN).

Volumproc. an Propylalkohol.	Spec. Gew. der wäss. Lös. bei 15°.	Volumproc. an Propylalkohol.	Spec. Gew. der wäss. Lös. bei 15°.
5	0,9934	40	0,9477
10	0,9868	60	0,9064
18,2	0,9787	80	0,8584
30	0,9605	100	0,7970

LAUX, *A. ch.*, [5] 13, 90).

Alkohole $C_4H_{10}O$. Durch Einführen von Methyl an die Stelle von Wasserstoff in Propylalkohole resultiren vier Butylalkohole.

Primäre. 1. Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol) $CH_3(CH_2)_2CH_2.OH$ rzew, *Z.* 1870, 108; LIEBEN, ROSSI, *A.* 151, 121; 158, 137; 165, 109; LINNEMANN, 1, 178). — *Bildung.* Aus Chlorbutyryl, Buttersäure und Natriumamalgam. — Bei ährung von Glycerin durch einen Schizomyceten, in Anwesenheit von Calciumcar-. Daneben entstehen normale Buttersäure und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, 1348). *arstellung.* 1. Aus Butteraldehyd und Natrium (DIAKONOW, *B.* 9, 1312). — 2. Aus rin, nach FITZ.

Flüssig, siedet bei 116,88° (cor.); spec. Gew. = 0,8239 bei 0° und 0,8135 bei 23° EMANN); 0,8099 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, *A.* 203, 16). Löslich in eilen Wasser, daraus durch Chlorcalcium abscheidbar. Geht durch Oxydation in säure über.

. Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* ngelikasäure (und Isobuttersäure) gebunden im römischen Kamillenöl (KÖBIG, *A.* 195, m Runkelrübenfuselöl (WÜRTZ, *A. ch.*, [3] 42, 129). — *Bildung.* Isobutylen $(CH_3)_2$. C_2 verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CCl$. OH, und Letzterer giebt mit Natriumamalgam und Wasser Isobutylalkohol (BUTw, *A.* 144, 24).

Flüssig, siedet bei 108,4°; spec. Gew. = 0,8168 bei 0°, und = 0,8003 bei 18° (LINNEr, *A.* 160, 238).

Volumproc. an Isobutylalkohol	2,5	5	6	10
Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 15°:	0,9950	0,9930	0,9915	0,9875

LAUX, *A. ch.*, [5] 13, 91).

Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, u. s. w. (KRÄMER, *B.* 7, 252; SCHMIDT, *B.* 7, 1361). Löst sich in 10,5 Theilen er bei 18°. — Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in Isobutylen und Wasser Wasserstoff) (JAHN, *B.* 13, 989).

Derivate: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 434; REIMER, *B.* 2, 756; PIERRE, PUCHOT, 3, 274. — $Al(C_4H_9O)_3$: (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 11, 1835).

Secundärer Butylalkohol (Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol). — *Bil-* . Neben Normalbutylalkohol bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Normalmin (MEYER, *B.* 10, 130). — Das Jodür entsteht bei der Destillation von Erythrit Jodwasserstoffsäure (LUYNES, *A.* 125, 252) und bei der Einwirkung von Jodwasserstoff lathylchloräther. $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5 + 4HJ = CH_3.CH(C_2H_5)J + C_2H_5J + J_2 + HCl$ (LIEBEN, *A.* 141, 236; 150, 87). — Pseudobutylen $CH_3CH:CH.CH_3$ mit unterchloriger Säure $CH_3.CHCl.CH(OH).CH_3$ und Letzteres mit Natriumamalsecundären Butylalkohol (LIEBEN, *A.* 151, 121). — Beim Behandeln eines Gemisches Ameisensäureäthylester, Jodmethyl und Jodäthyl mit Zink und Zerlegen des Pron mit Wasser (SAYTZEW, *A.* 175, 374). — Glykoljodhydrin und Zinkäthyl bilden ndären Butylalkohol (BUTLEROW, OSSOKIN). — Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ mit Zinkäthyl secundären Butyläther $(C_4H_9)_2O$. Letzterer liefert beim Erhitzen mit HJ auf 130° secundäres Butyljodür (KESSEL, *A.* 175, 44). — Zinkäthyl und Aldehyd den sich zu krystallisirtem $CH_3.CHOC_2H_5ZnC_2H_5$, das mit Wasser in secundären alkohol, ZnO und C_2H_6 : fällt (WAGNER, *Ж.* 8, 37; *A.* 181, 261). — *Darstellung.* WAGNER. — Oder: man behandelt secundäres Butyljodür mit Silberacetat und zerlegt den mit Kali.

Flüssig, siedet bei 99° (bei 738,8 mm); spec. Gew. = 0,827 bei 0° (LIEBEN, *A.* 150,114).

— Oxydationsmittel liefern das Keton C_4H_8O (siedet bei 80°) und Essigsäure. — 240 bis 250° erhitzt spaltet sich der secundäre Butylalkohol in C_4H_8 und H_2O.

Normaler Butylalkohol kann in secundären übergeführt werden. Das Jodür ersteren giebt mit Kali Normalbutylen $CH_3.CH_2.CH:CH_2$, welches sich mit HJ zu secundärem Butyljodür verbindet (SAYTZEW, *Z.* 1870, 327).

Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol) $(CH_3)_3.C(OH)$ (BUTLEROW, *J.* 18 496; *A.* 144, 1). — *Bildung.* Ein Mol. Chloracetyl und zwei Mol. Zinkmethyl scheiden na mehrstündigem Stehen bei 0° Krystalle einer Verbindung aus, die auch durch Zinkmeth und Chlorkohlenoxyd entsteht. Wasser zersetzt die Krystalle unter Bildung von Trimethylcarbinol. — I. $CH_3.COCl + 2Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_2.C.(ZnOCH_3).Cl + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_3.C.ZnOCH_3 + ZnCH_3Cl$. — II. $(CH_3)_3.C.ZnOCH_3 + ZnCH_3Cl + 2H_2O = (CH_3)_3.C.OH + 2CH_4 + 2ZnO + HCl$ (SAYTZEW, WAGNER, *A.* 175, 361). — Isobutyljodür giebt bei Behandeln mit Essigsäure und Silberoxyd Trimethylcarbinol (LINNEMANN; BUTLEROW *A.* 168, 143); ebenso Isobutylamin beim Behandeln mit salpetriger Säure und Isobutylcyanat beim Zerlegen mit Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 12). — Isobutyljodür liefert Kali Isobutylen, das sich mit HJ zu tertiärem Butyljodür verbindet. Also kann Isobutylalkohol in Trimethylcarbinol übergeführt werden (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, Umgekehrt entsteht aus Trimethylcarbinol Isobutylen, das sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol verbindet (S. 97). — Bei zweitägigem Stehen von tertiärem Butyljodür $(CH_3)_3CJ$ mit 50 g Wasser in der Kälte wird viel Trimethylcarbinol gebildet (DOBBIN, *Soc.* 37, 238).

Darstellung. Man schliefst flüssiges Isobutylen mit dem doppelten Volumen eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure in Röhren ein und destillirt nach vollendeter Lösung (BUTLEROW, *A.* 180, 246; *Ж.* 8, 30). — Man lässt Isobutylen durch Schwefelsäure (3 Theile H_2SO_4, 1 Theil H_2O) unter Kühlung absorbiren und destillirt mit Wasser (BUTLEROW, *Z.* 1870, 237). — Isobutylalkohol mit überschüssiger Salzsäure erhitzt giebt Gemenge von secundärem und tertiärem Chlorid. Die Chloride werden mit dem 6fachen Volumen Wasser auf 100° erhitzt. Nur das tertiäre Butylchlorid setzt sich in HCl und Trimethylcarbinol um (FREUND, *J. pr.* [2] 12, 25).

Rhombische Tafeln oder Prismen, zerfliefslich, schmilzt bei 25°. Siedep.: 82,94° (corr.); spec. Gew. = 0,7792 bei 37° (LINNEMANN, *A.* 162, 26); = 0,7788 bei 30° (BUTLEROW, *A.* 162, 229); 0,7864 bei 20° und 0,7802 bei 26° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, *A.* 203, Bildet mit Wasser ein Hydrat $2C_4H_{10}O.H_2O$, das flüssig ist, bei 80° siedet und spec. Gew. = 0,8276 (bei 0°) zeigt (BUTLEROW, *A.* 162, 229). Trimetylcarbinol liefert beim Oxydiren mit Chromsäure Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (BUTLEROW, *Z.* 1871, 485).

5. Alkohole $C_5H_{12}O$. Acht Formen möglich.

Primäre. 1. Normaler Amylalkohol $CH_3.(CH_2)_3.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* Vielleicht im Fuselöle (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 350). — *Bildung.* Aus normalem Valeraldehyd und Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 70); — aus normalem Amylchlorid, welches bei der Einwirkung von Chlor auf (Petroleum-)Pentan entsteht (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268).

Flüssig; Siedep.: 137° (bei 740 mm); spec. Gew. = 0,8296 bei 0°; 0,8168 bei 0,8065 bei 40° (*L.*, *R.*). In Wasser unlöslich.

2. Isoamylalkohol (Fuselöl, Gährungsamylalkohol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$ — *Vorkommen.* Hauptmasse des „Nachlaufs" bei der Spiritusbrennerei, besonders aus Kartoffeln. An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden im römischen Kamillenöl (KOPP, *A.* 195, 99).

Flüssig; riecht eigenthümlich, hustenreizend. Siedep. = 131,6°; spec. Gew. = 0,8 bei 0°; = 0,8113 bei 18,7° (KOPP, *A.* 94, 289); Siedep.: 128,9—129,8° bei 740,9 mm; Gew. = 0,8104 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, *A.* 203, 23). Erstarrt bei — macht auf Papier Fettflecke. Löst sich bei 16,5° in 39 Thln. Wasser (WITTSTEIN, *J.* 18 408); bei 13,5° in 50 Thln. H_2O, diese Lösung trübt sich bei 50° milchig (BALBIANO, *B.* 9, 1437). Wirkt verdünnt berauschend, in concentrirtem Zustande giftig. Vom Weingeist bis zum Fuselöl steigt die toxische Wirkung mit dem Molekulargewicht (DUJARDIN, AUDIGÉ, *B.* 8, 1345). Die stumpfe Betäubung des Schnapsrausches rührt vom Fuselöl her. Verdunstet man einen fuselhaltigen Branntwein auf der Hand, so kann der Geruch des Fuselöles leicht wahrgenommen werden.

Die Dämpfe des Isoamylalkohols durch eine glühende Röhre geleitet, liefern Acetylen, Aethylen, Propylen, Butylen u. s. w. — Fuselöl bildet mit salpetersaurem Quecksilber kein dem Knallquecksilber ähnliche Verbindung, sondern Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberoxalat und -nitrat: $2Hg_2C_2O_4.Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J.* 1858, 402). — Chlor

eleitet giebt Chloramyl und ölige Körper: C_5H_9ClO, $C_5H_8Cl_2O$ (zersetzt sich mit hem Kali in Chlorkalium und Valeriansäure) und $C_5H_7Cl_3$, (das über Kalk de-HCl und $C_5H_6Cl_4$ zerfällt) (BARTH, *A.* 119, 216). — Zinkchlorid und Fuselöl nylen, Pentan und deren Homologe.

$_5H_{11}O.2C_5H_{12}O$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). Kohlenoxyd; bei 165° über Natriumiso-a.$C_5H_{11}O$ geleitet, erzeugt Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ und eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$. Natriumisoamylat Aetznatron beigemegt, so entstehen die Säure $C_{10}H_{18}O_2$, sowie se $C_{14}H_{22}O$ (?), und $C_{14}H_{28}O$ (?) (Siedep.: 280—285°). Wirkt endlich das Kohlen-160° auf ein Gemenge von $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerat, so resultiren die $_{10}H_{18}O_2$ und $C_{14}H_{26}O_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 294).

$_4.2C_5H_{12}O$. Zerfließliche Krystalltafeln; werden durch Wasser zersetzt; geben auf tzt Amylen und Amylenchlorid: $2(SnCl_4.2C_5H_{12}O) = 3C_5H_{10} + C_5H_{10}.Cl_2 + SnCl_4 + 4H_2O$ (BAUER, KLEIN, *A.* 147, 249). — $C_5H_{11}.OTl$ entsteht beim Erhitzen liumäthylat mit Fuselöl. Oel, spec. Gew. = 2,5. — $SbCl_5.C_5H_{12}O$ krystallisirt.

ctiver Amylalkohol $(CH_3).CH(C_2H_5).CH_2.OH$ (?) (L. PASTEUR, *A.* 96, 255; — *B.* 6, 560; — LEY, *B.* 6, 1362; — BAKHOVEN, *J. pr.* [2] 8, 272; — LE BEL, 9, 358, 732; *Bl.* 25, 545; — CHAPMAN, *Z.* 1870, 406; — PEDLER, *A.* 147, 243. licher Amylalkohol dreht meistens die Polarisationsebene des Lichtes nach links. handeln mit Schwefelsäure lässt er sich in einen activen und inactiven nnen. Das Barytsalz der activen Amylschwefelsäure ist in Wasser 2½ mal als jenes der inactiven Säure. Activer Alkohol verbindet sich in der Wärme erer mit Salzsäure, als inactiver. Ein auf die letzte Art erhaltener Alkohol = — 4,38° (LE BEL). Durch Erhitzen mit Aetznatron wird das Drehungs-zerstört. Das Natriumamylat, aus activem Alkohol dargestellt, dreht bereits Eine verdünnte wässrige Lösung von linksdrehendem Fuselöl längere Zeit mit immel und wenig Schwefelsäure in Berührung gebracht, hält rechtsdrehenden der ein linksdrehendes Jodamyl liefert (LE BEL, *Bl.* 31, 104).

p.: 128° (PEDLER).

der obigen Formel, welche sich einstweilen nur auf die Hypothese stützt, dass tive Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, sollte der active Al-der Oxydation eine von der gewöhnlichen Valeriansäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ ene Säure liefern. PEDLER erhielt in der That eine rechtsdrehende, schon bei ende Valeriansäure (die gewöhnliche Valeriansäure siedet bei 175°) und Kohlen-ährend inactiver Alkohol bei der Oxydation keine Kohlensäure entwickelt. Nach r, SMITH (*J.* 1869, 367) giebt activer Alkohol überhaupt keine Valeriansäure. — nschaften des aus Fuselöl bereiteten Amylens machen es sehr wahrscheinlich, Fuselöl Isoamylalkohol, Methyläthylcarbinol und normalen Amylalkohol enthält EGRADSKY).

$_4.C.CH_2.OH$. Unbekannt.

ndäre Alkohole. 1. Methylpropylcarbinol $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *ung.* Aus Methylpropylketon und Natriumamalgam (BELOHOUBEK, *B.* 9, 924; *J.* 1869, 513). — Chlor in normales Pentan geleitet, giebt secundäres Chlorid, märem (SCHORLEMMER, *A.* 161, 263). — Amylen (aus Diäthylcarbinol) $C_2H_5.CH$: (WURTZ, *A.* 148, 132), und ebenso Aethylallyl $C_2H_5.CH_2.CH:CH_2$ verbinden HJ zu secundärem Jodid (SAYTZEW, WAGNER, *Ж.* 7, 314; *A.* 179, 313; WYSCH-KY, *A.* 190, 347).

p.: 118,5° bei 753,2 mm (S., W.); spec. Gew. = 0,8239 bei 0° (BELOHOUBEK). Oxydation entsteht Methylpropylketon. Giebt mit Kali und Jod Jodoform. Löst Vol. Wasser.

thylisopropylcarbinol (secundärer Isoamylalkohol) $(CH_3)_2.CH.CH(OH)$. *Bildung.* Aus Methylisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, *A.* 180, 339); acetylbromür $CH_2Br.COBr$ und Zinkmethyl (WINOGRADOW, *Ж.* 9, 255; *A.* 191, Die Amylene, welche bei der Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN er-rden, verbinden sich mit Salzsäure zu den Chloriden von Methylpropyl- und propylcarbinol (LE BEL, *B.* 5, 216).

t bei 112,5° (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 158; *A.* 190, 338); spec. Gew. = 0,833 0,819 bei 19° (W.). Wird durch concentrirte H_2SO_4 oder schwache Jodwasser-in Trimethyläthylen und Wasser gespalten und liefert daher mit PCl_5 oder HJ des tertiären Amylalkohols. Seine Aether entstehen aus Isopropyläthylen edep.: 21,2°) und HJ oder HBr u. s. w. (WYSCHNEGRADSKY). Chromsäure oxy-ohlensäure, Essigsäure, Aceton und Methylisopropylketon (W.).

iäthylcarbinol $(C_2H_5)_2.CH.OH$ (SAYTZEW, WAGNER, *A.* 175, 351; *Ж.* 6, 290).

— *Bildung.* Man behandelt Ameisensäureäthylester mit Jodäthyl und Zink und ze legt das Produkt mit Wasser. $CHO_2.C_2H_5 + 2Zn(C_2H_5)_2 = CH.C_2H_5.(ZnOC_2H_5).OC_2H$ $+ Zn(C_2H_5)_2 = CH(C_2H_5)_2.ZnOC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2O$ und $CH(C_2H_5)_2.ZnOC_2H_5 + H_2O$ = $CH(C_2H_5)_2.OH + ZnO + C_2H_6$.

Flüssig, Siedep.: 116,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,8315 bei 0°. Bei der Oxydation entsteht Diäthylketon.

Tertiärer Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol, Amylenhydrat) $(CH_3)_2C(C_2H_5).OH$ (WÜRTZ, *A.* 125, 114; 127, 236; 129, 365; BERTHELOT, *A.* 127, 69 u. 23; FLAVITZKY, *A.* 179, 348). — *Bildung.* Aus Zinkmethyl und Chlorpropionyl $CH_3.CH_2.COCl$ (POPOW, *A.* 145, 292; JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 275; WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 155; *A.* 190, 336). — Aus Fuselölamylen und HJ (WÜRTZ); — aus Fuselölamylen und concentrirter Schwefelsäure (OSIPOW, *B.* 8, 1240). — *Darstellung.* 300 ccm Amylen und 600 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2O und 1 Vol. H_2SO_4) werden bei 0° oder darunter geschüttelt (WYSCHNEGRADSKY).

Flüssig, schmilzt bei — 12° (WYSCHNEGRADSKY); siedet bei 102,5°; spec. Gew. = 0,8 bei 0°; 0,812 bei 12°. Bei der Oxydation entsteht Essigsäure und Aceton (W.). — Sein Aether entstehen auch bei der Einwirkung von $HJ.PCl_5$ u. s. w. auf Methylisopropylcarbinol.

6. Alkohole $C_6H_{14}O$. Siebzehn Formen möglich; acht primäre, sechs secundäre, drei tertiäre. Bis jetzt bekannt sind folgende:

Primäre. 1. Normaler Hexylalkohol $CH_3(CH_2)_4.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* An Essigsäure und Buttersäure gebunden, neben Octylverbindungen, im Oel des Samens von Heracleum giganteum (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193). Im Oele der Früchte von Heracleum spondylium ist wenig Hexylacetat enthalten (MÖSLINGER, *A.* 185, 41). Im Weintreberfuselöl (FAGET, *A.* 88, 325). — *Bildung.* Normalhexan aus Petroleum oder Mannit, giebt beim Chloriren viel secundäres und wenig normales Hexylchlorid (SCHORLEMMER, *A.* 161, 271). — Durch Reduktion der Capronsäure (ROSSI, *A.* 133, 180; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 135).

Siedet bei 157,2° (cor.) bei 740,8 mm; spec. Gew. = 0,8333 bei 0°; = 0,8204 bei 20 (LIEBEN, JANECEK).

2. Pentylcarbinol $(CH_3)_2.CH.CH_2(CH_2).CH_2.OH$ (?) — *Vorkommen.* An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden in den über 220° siedenden Antheilen des römischen Kamillenöls (KÖBIG, *A.* 195, 102). — *Bildung.* Aus gechlortem Diisopropyl (SILVA, *B.* 6, 147).

Siedep.: 152—153° (i. D.); spec. Gew. = 0,8295 bei 15°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ oxydirt (KÖBIG).

Secundäre. 1. Methylbutylcarbinol (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 129; *J.* 1863, 518; HECHT, *A.* 165, 146). — *Bildung.* Das Jodür dieses Alkohols entsteht bei der Destillation von Mannit oder Dulcit mit Jodwasserstoff. — Das Chlorür entsteht aus Normalhexan und Chlor, neben primärem Hexylchlorid (SCHORLEMMER). — Aus Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ und Zinkäthyl (LIEBEN, *A.* 187, 1); s. den folgenden Alkohol. — Die Hexylene aus Normalhexan verbinden sich mit Salzsäure zu Chloriden, aus denen ein bei 125—129° und ein bei 132—137° siedender Alkohol erhalten werden. Der Letztere ist Methylbutylcarbinol (MORGAN, *A.* 177, 307).

Siedet bei 136°; spec. Gew. = 0,8327 bei 0° (E.; W.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure. Der aus Petroleumhexan gewonnene Alkohol siedet bei 140—141° (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272).

2. Aethylpropylcarbinol $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$. — *Bildung.* Aus dem Aethylpropylketon und Natriumamalgam (VÖLKER, *B.* 8, 1019; OECHSNER, *Bl.* 25, 7

Siedep.: 135° (cor.), spec. Gew. = 0,8335 bei 0°, = 0,8188 bei 20° (V.); giebt mit Chromsäure Aethylpropylketon und Propionsäure.

Aus Dichloräther und Zinkäthyl müsste Aethylpropylcarbinol entstehen. Das Produkt verhält sich aber im Siedepunkt (138°) und bei der Oxydation wie Methylbutylcarbinol (s. d.). Bei jener Reaktion entstehen außerdem C_6H_{12} (Siedep.: 66—68°), $C_{12}H_{24}O$ (Siedep.: 200°), $C_{22}H_{36}O$ (siedet über 300°) (LIEBEN, *A.* 178, 22).

3. Pinakolinalkohol (Methylpseudobutylcarbinol) $(CH_3)_3C.CH(OH).CH_3$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339). — *Bildung.* Aus Pinakolin und Natriumamalgam.

Bei 0° seidenglänzende Nadeln; schmilzt bei + 4°; riecht camphrig. In Wasser wenig löslich. Spec. Gew. = 0,8347 bei 0°. Bei der Oxydation entsteht Pinakolin und dann Trimethylessigsäure. Mit Brom entsteht $C_6H_{12}.Br_2$ u. s. w.

Tertiäre. 1. Methyldiäthylcarbinol $(C_2H_5)_2C(CH_3).OH$. — *Bildung.* Aus Chloracetyl und Zinkäthyl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 615).

Siedet bei 121—122,5° bei 758 mm (von 0°) (JAWEIN, A. 195, 258; Ж. 10, 253). Erstarrt nicht bei — 38°. Giebt bei der Oxydation Essigsäure.

2. **Dimethylpropylcarbinol** $(CH_3)_2C(C_3H_7).OH$. — *Bildung.* Aus Butyrylchlorid und Zinkmethyl (BUTLEROW, Z. 1865, 617).

Siedet bei 122,5—123,5° bei 762 mm (JAWEIN, A. 195, 254; Ж. 10, 250). Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Propionsäure; erstarrt nicht bei — 38°.

3. **Dimethylisopropylcarbinol** $(CH_3)_2.C(CH[CH_3]_2).OH$. — *Bildung.* Aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl (PRIANISCHNIKOW, Z. 1871, 275).

Siedet bei 117° bei 744,0 mm (PAWLOW, Ж. 10, 286; A. 196, 123); spec. Gew. = 0,8387 bei 0°; = 0,8232 bei 19° (PAWLOW). Riecht campherig; erstarrt bei — 14°. Die Oxydation liefert Aceton und wenig Essigsäure.

7. Alkohole $C_7H_{16}O$.

Primäre. 1. **Normaler Heptylalkohol** $CH_3(CH_2)_5.CH_2.OH$. — *Bildung.* Durch Reduktion von Oenanthol (BOUIS, CARLET, A. 124, 352). — Durch Destillation von ricinölsaurem Natron mit Natron, neben Octylalkohol (CHAPMAN, Z. 1865, 737; — WILLS, J. 1853, 508; — PETERSEN, A. 118, 69; — RAILTON, J. 1853, 507). Aus normalem (Steinöl-) Heptan durch Chloriren u. s. w. (SCHORLEMMER, A. 127, 315; 161, 278). — FAGET (J. 1862, 412) hat einen Heptylalkohol aus Weintreberfuselöl abgeschieden, der zwar bei 165—170° siedete, bei der Oxydation aber Oenanthsäure gab.

Darstellung. Zu einem kalt gehaltenen Gemisch von 2 Theilen Oenanthol mit 1 Theil Eisessig fügt man eine geringe Menge 5 procentiger Essigsäure und dann nach und nach 2 procentiges Natriumamalgam (= 0,22 Thl. Natrium), sowie hin und wieder etwas Eisessig hinzu. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Soda und behandelt das abgeschiedene Oel, genau wie das reine Oenanthol, noch zweimal in gleicher Weise mit Eisessig und Natriumamalgam. Dann wird das abgeschiedene Oel mit Kalilauge gekocht, die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und der über K_2CO_3 entwässerte Heptylalkohol unter vermindertem Drucke (90—100 mm) destillirt. Zuletzt erfolgt eine Rektification bei gewöhnlichem Druck (JOURDAN, A. 200, 102; vgl. SCHORLEMMER, A. 177, 303; CROSS, A. 189, 2).

Siedep.: 175,5° (i. D.) bei 755 mm (SCHORLEMMER, A. 177, 303); spec. Gew. = 0,838 bei 0°; = 0,830 bei 16° (CROSS).

2. **Isohexylcarbinol** (?) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (?). — *Bildung.* Aus Aethylamyl durch Chloriren (GRIMSHAW, A. 166, 167), und auch aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan (SCHORLEMMER, A. 166, 172).

Siedet bei 163—165° (GR.), bei 165—170° (SCH.); giebt bei der Oxydation eine Säure $C_7H_{14}O_2$ (Isoönanthsäure).

Secundäre. 1. **Dipropylcarbinol** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CH.OH$. — *Bildung.* Aus Butyron und Natriumamalgam (FRIEDEL, J. 1869, 513; KURTZ, A. 161, 205).

Flüssig, siedet bei 149—150°; spec. Gew. = 0,814 bei 25°.

2. **Diisopropylcarbinol** $[(CH_3)_2CH]_2.CH.OH$. — *Bildung.* Aus Diisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, A. 180, 333).

Siedet bei 131—132°; spec. Gew. = 0,8323 bei 17°.

3. **Methylamylcarbinol** $CH_3(CH_2)_4.CH(OH).CH_3$. — *Bildung.* Das Chlorid dieses Alkohols entsteht bei der Chlorirung von Normalheptan, neben primärem Chlorid (SCHORLEMMER, A. 127, 315; 161, 278). — Aus (Petroleum-)Heptylen und Salzsäure (MORGAN, A. 177, 305). Vgl. PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 528).

Siedet bei 164—165°; giebt oxydirt ein Keton $C_7H_{14}O$ (siedet bei 150—152°) und dann Essigsäure und Normalvaleriansäure.

4. **Methylisoamylcarbinol** $(CH_3)_2CH.(CH_2)_2.CH(OH).CH_3$. — *Bildung.* Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, A. 166, 167); aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, A. 190, 309).

Siedep.: 148—150°; spec. Gew. = 0,8185 bei 17,5°. Riecht fuselig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylisoamylketon (Siedep.: 142—144°), resp. Essigsäure und Isovaleriansäure (R.). Aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan erhält man einen bei 148—150° siedenden Alkohol, der bei der Oxydation ein bei 142—146° siedendes Keton, weiter aber nur Essigsäure liefert (SCHORLEMMER, A. 166, 172).

5. **Heptylalkohole aus Heptylen.** MORGAN, A. 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, A. 127, 315; 136, 258; 161, 278; 166, 172). a) Aethylbutylcarbinol (?) $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Gechlortes Normalheptan (aus Petroleum), über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene, die bei 96—99° sieden. Ein Theil der Letzteren verbindet sich in der Kälte mit Salzsäure zu einem bei 138—142° siedenden Chlorid, das sich aber beim Behandeln mit Kaliumacetat in C_7H_{14} und HCl spaltet. Aus dem entsprechenden

Jodür kann jedoch ein Alkohol $C_7H_{16}O$ gewonnen werden, der bei 140—141° siedet durch Chromsäure zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt wird. Das in der Kälte n mit Salzsäure verbindbare Heptylen liefert, bei 120° mit HJ, das Jodür des b) Met amylcarbinols.

Tertiäre. 1. Triäthylcarbinol $(C_2H_5)_3.C.OH$. — *Bildung.* Aus Chlorprop und Zinkäthyl (NAHAPETIAN, *Z.* 1871, 274).

Siedet bei 140—142°; spec. Gew. = 0,8593 bei 0°. Giebt bei Oxydation Essig und Propionsäure.

2. Dimethylisobutylcarbinol $(CH_3)_2.C(OH).(CH_2.CH[CH_3]_2)$ — *Bildung.* Chlorisovaleryl und Zinkmethyl (PAWLOW, *A.* 173, 192; *Ж.* 6, 170).

Sehr schwer in Wasser lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 130°. Giebt bei der Oxyd Essigsäure und Isobuttersäure. — Aus dem Jodür entsteht durch alkoholisches Kal bei 83—84° siedendes Heptylen (spec. Gew. = 0,7144 bei 0°), das sich leicht mit verbindet.

3. Pseudoheptylenhydrat $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. — *Bildung.* Aus Pse heptylen $(CH_3)_2:C:CH.CH(CH_3)_2$ und Jodwasserstoff und Zerlegen des Jodürs mit Si oxyd (MARKOWNIKOW, *Z.* 1871, 269).

Flüssig, erstarrt nicht bei — 20°; siedet bei 123—132°; spaltet sich leicht in C und H_2O.

4. Methyläthylpropylcarbinol $(CH_3.C_2H_5.C_3H_7)\equiv C.OH$. — *Bildung.* Aus C butyryl, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 122).

Siedet bei 135—138°; giebt ein bei 90—95° siedendes Heptylen.

5. Methyläthylisopropylcarbinol $CH_3.C_2H_5—C(OH).CH.(CH_3)_2$. — *Bild* Aus Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW).

Siedet bei 124—127°. Das Heptylen daraus siedet bei 75—80°.

6. Pentamethyläthol $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2.OH$ (BUTLEROW, *A.* 177, 176; *Ж.* 7, *A.* 180, 245; *Ж.* 8, 30). — *Bildung.* Aus Trimethylessigsäurechlorid und Zinkme unter Zusatz von etwas Natrium. Die zunächst gebildete Zinkverbindung wird d Wasser zerlegt. Beim Destilliren entweicht das Hydrat des Alkohols.

Das Hydrat des Pentamethyläthols $2C_7H_{16}O + H_2O$ bildet lange, cam riechende Nadeln. Es schmilzt bei 83°, verflüchtigt sich sehr leicht und ist in W etwas löslich. Beim Erhitzen im Rohr auf 100° zerfällt es in Wasser und das freie stallinische Aethol, das bei 17° schmilzt und bei 131° siedet. Es zieht sehr beg Wasser an. — Aus dem Jodür des Aethols scheidet alkoholisches Kali ein Heptylen das mit Alkohol und schwacher Salpetersäure wieder Pentamethyläthol liefert.

8. Octylalkohole $C_8H_{18}O$.

Primärer. Normaler Octylalkohol $CH_3(CH_2)_6.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* Essigsäure gebunden im Oel der Früchte von Heracleum spondylium L. (ZINCKE 152, 1; MÖSLINGER, *A.* 185, 26). Das Oel aus Heracleum giganteum besteht aus e saurem Octyl und buttersaurem Hexyl (ZINCKE, FRANCHIMONT, *B.* 4, 822). Das Oe reifen Früchte von Pastinaca sativa L. besteht fast ganz aus buttersaurem Octyl NESSE, *A.* 166, 80).

Siedet bei 190—192°; spec. Gew. = 0,830 bei 16°. Giebt bei der Oxydation Caprylsä

Derselbe Alkohol (?) kann auch aus Derivaten des Petroleumoctans gewonnen we (SCHORLEMMER, *A.* 152, 155).

Secundäre. 1. Methylhexylcarbinol $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CH_3$. — *Bild* Bei der Destillation von ricinölsaurem Natron mit Aetznatron (BOUIS, *A.* 97, 34; Mo NIN, *A.* 87, 111; DACHHAUER, *A.* 106, 269; SCHORLEMMER, *A.* 147, 222; STÄDELER, *J.* 359). Wurde von Einigen für Heptylalkohol gehalten. Letzterer scheint in der Tha weilen gebildet zu werden. Nach NEISON (*Soc.* [2] 12, 301, 507, 837) sind die Prod verschieden je nach der Bereitung der Ricinusölseife. — Methylhexylcarbinol entsteht durch Chloriren des Petroleumoctans (SCHORLEMMER, *A.* 152, 152; PELOUZE, CAHO *J.* 1863, 528) und durch Destillation der Seife aus dem Oele der Früchte von C purgans (SILVA, *Z.* 1869, 185). — *Darstellung.* Nach STÄDELER, *J.* 1857, 359.

Siedet bei 179,5° (SCHORLEMMER, *J.* 1875, 285); spec. Gew. = 0,823 bei 16° (NEI Siedep.: 177,6—177,8° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 0,8193 bei 20° (gegen Wasser vo (BRÜHL, *A.* 203, 23). Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$ und dann Essig und Normalcapronsäure.

Für den Alkohol aus Octan wird ein höherer Siedepunkt (180—184°) angeg SCHORLEMMER erhielt ferner einen Alkohol, der bei der Oxydation ein Keton, Pro und Valeriansäure gab.

2. Caprylenhydrat. — *Bildung.* Aus Caprylen und Jodwasserstoff (CLERMONT, Z. 1868, 492; 1869, 727).
Siedet bei 174—178°. Spec. Gew. = 0,811 (bei 0°). Giebt bei der Oxydation Essigsäure, Capronsäure und ein Keton $C_8H_{16}O$, also dieselben Produkte wie Methylhexylcarbinol.

3. $(C_2H_5)_2CH.CH(OH).C_2H_5$. Aus Bromacetylbromür und Zinkäthyl.
Verbindet sich mit Jodwasserstoff erst beim Erwärmen. Siedep.: 164—166° (WINOGRADOW, *A.* 191, 140; *Ж.* 9, 268).

4. Diisobutylhydrat $C_8H_{17}.OH$. a) Primärer Alkohol. — *Bildung.* Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS, *Soc.* 35, 127).
Bleibt bei — 17° flüssig. Siedep.: 179—180°. Spec. Gew. = 0,841 bei 0°; 0,828 bei 20°; 0,821 bei 30° (gegen Wasser von 4°). Giebt bei der Oxydation eine Säure $C_8H_{16}O_2$.
b) Secundärer Alkohol. — *Bildung.* Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS). Entsteht nur in geringer Menge.
Siedep.: 160—163°. Spec. Gew. = 0,820 bei 15°; 0,811 bei 30°. Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$.

Tertiäre. 1. Diäthylpropylcarbinol $(C_2H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Chlorbutyryl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 617).
Siedet bei 145—155°.

2. Isodibutol $(CH_3)_3C.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. — *Bildung.* Aus Jodwasserstoff-Diisobutylen und Ag_2O.
Siedep.: 146,5—147,5°. Spec. Gew. = 0,8417 bei 0°; erstarrt bei — 20°. Giebt oxydirt: Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_8H_{16}O_2$ und ein Keton $C_7H_{14}O$ (BUTLEROW, *A.* 189, 53).

9. Nonylalkohole $C_9H_{20}O$.
1. Normaler (?). — *Bildung.* Aus Petroleumnonan (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).
Siedet bei etwa 200°.

2. Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium.
Siedep.: 205—212°. Spec. Gew. = 0,847 bei 14°. Liefert eine Sulfosäure (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

10. Dekatylalkohole $C_{10}H_{22}O$.
1. Aus Petroleumdekan. (Primär?). — Siedet bei 210—215° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

2. Isocaprinalkohol. — *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Natrium (BORODIN, *J.* 1864, 338; *Z.* 1870, 415).
Siedet bei 203,3° bei 764,2 mm. Spec. Gew. = 0,8569 bei 0°. Giebt bei der Oxydation sogenannten Isocaprinaldehyd und die Säure $C_{10}H_{18}O_2$.
Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium entsteht ein bei 225—235° siedender Alkohol. Spec. Gew. = 0,8396 (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

3. Diisoamylalkohol. — *Bildung.* Durch Chloriren von Diisoamyl entstehen Chloride $C_{10}H_{21}Cl$, aus denen 2 Alkohole (Siedep.: 202—203° und 211—213°) gewonnen werden können. Beide Alkohole liefern bei der Oxydation mit CrO_3 Essigsäure (GRIMSHAW, *B.* 10, 1602).

11. Hendekatylalkohole $C_{11}H_{24}O$.
1. Aus Rautenöl und Natriumamalgam entsteht ein secundärer Alkohol (GIESECKE, *Z.* 1870, 428). — Siedet bei 228—229°. Spec. Gew. = 0,8268 bei 19°.
2. Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium. — Siedep.: 245—255° (LOURENÇO, AGUIAR).

12. Dodekylalkohol $C_{12}H_{26}O$. — *Bildung.* Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium. — Siedep.: 265—275° (LOURENÇO, AGUIAR).

16. Cetylalkohol (Aethal) $C_{16}H_{34}O$. — *Vorkommen.* An Palmitinsäure gebunden im Wallrath; in der Talgdrüse (Bürzeldrüse) der Gänse und Enten (DE JONGE, *H.* 3, 225). — *Bildung.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Baryt (SCHORLEMMER, *B.* 3, 616).
Darstellung. 1000 g Wallrath werden mit 200 g Aetzkali und 500 g Alkohol 48 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann kochend in eine warme $CaCl_2$-Lösung gegossen. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser, trocknet bei 50° und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge ... verdunstet, das rückständige Aethal wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Aether gelöst und mit Thierkohle digerirt. Das krystallisirte Aethal wird wiederholt in Wasser geschmolzen (BERTHELOT, PÉAN, *J.* 1862, 413).

Krystallisirt aus Weingeist in kleinen Blättchen. Schmilzt bei 50°, siedet unze bei 344°. — Giebt bei der Oxydation Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.
Derivate: FRIDAU, *A.* 83, 1. — $C_{16}H_{31}NaO$ schmilzt bei 110°.

14. Alkohol $C_{18}H_{38}O$ scheint, neben anderen Homologen, im Wallrath in k Menge enthalten zu sein (HEINTZ, *A.* 92, 299).

15. Alkohole $C_{27}H_{56}O$.

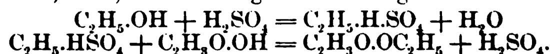
1. Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$. — *Vorkommen.* An Cerotinsäure gebunden im sischen Wachse (BRODIE, *A.* 67, 201). Der Ueberzug der reifen Samenkapsel des (Opiumwachs) besteht aus palmitinsaurem Ceryl (schmilzt bei 79°), cerotinsaurem und einem dritten Körper (HESSE, *B.* 3, 637). — *Darstellung.* Chinesisches Wachs mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit $BaCl_2$ gefällt und der Alkohol aus dem N schlage mit Weingeist ausgezogen.
Krystalle, Schmelzp.: 79°. Mit Natronkalk erhitzt, entsteht Cerotinsäure $C_{27}H$ Chlor liefert ein Harz $C_{24}H_{41}Cl_{13}O$.

2. Isocerylalkohol. Der in kaltem Aether schwer lösliche Antheil des W von Ficus gummiflua entspricht der Formel $C_{27}H_{56}O$ (KESSEL, *B.* 11, 2113).
Krystalle, Schmelzp.: 62°.

16. Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$. — *Vorkommen.* Palmitinsaures Myricyl ist d Alkohol unlösliche Antheil des Bienenwachses (BRODIE, *A.* 71, 147). — Im He Stroh (?) (KÖNIG, *B.* 3, 566). — Frei und an Säure gebunden im Carnaubaw (MASKELYNE, *Z.* 1869, 300), neben wenig Cerylalkohol (PIEVERLING). — *Darstellung* Carnaubawachs und Derivate: PIEVERLING, *A.* 183, 344.
Krystallisirt aus Aether in kleinen Nadeln; schmilzt bei 85°. Mit Natronkal 200° erhitzt, entsteht Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

III. Zusammengesetzte Aether.

Die Alkohole verbinden sich mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern. direkte Vereinigung erfolgt aber nie vollständig. Bei äquivalenten Mengen Säur Alkohol wird, selbst bei anhaltendem Erwärmen, ein nicht zu überschreitender zustand erreicht (BERTHELOT, *A. ch.* (3) 41, 432; 65, 385; 66, 5; 68, 225). Es rühr von dem bei der Reaktion frei werdenden Wasser her, das die gebildeten Aether wie Alkohol und Säure spaltet. (Das Nähere siehe bei den Estern der Säuren C_nH Es empfiehlt sich daher, die Säure im status nascens einwirken zu lassen, d. h. m stillirt ein Gemenge von Alkohol, eines Salzes der Säure und concentrirter Schwefel Oder: Man erhitzt concentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt ein Gemisch äquiva Mengen Säure und Alkohol eintropfen. Es entsteht Aetherschwefelsäure, welche si 130° mit der Säure in einen zusammengesetzten Aether und freie Schwefelsäure un Letztere bildet hierauf wieder Aetherschwefelsäure u. s. w. Eine kleine Menge Sch säure vermag also fortwährend die Verbindung von Alkohol und Säure zu be (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1177). Für Weingeist und Essigsäure hat man:



$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.H.SO_4 + H_2O$$
$$C_2H_5.HSO_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O.OC_2H_5 + H_2SO_4.$$

Das frei werdende Wasser destillirt mit dem zusammengesetzten Aether über.

Andere Methoden zur Darstellung zusammengesetzter Aether. 1. destillirt ein Salz der Säure mit ätherschwefelsaurem Salz. $C_2H_5.KSO_4 + KC$ $CNO.C_2H_5 + K_2SO_4$. Empfiehlt sich zur Darstellung flüchtiger, durch Wasser z barer Aether.

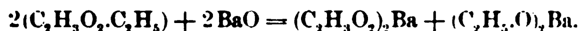
2. Man übergießt den Alkohol mit dem Säurechlorid. $C_2H_3O.Cl + C_2H_5.$ $C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$. Statt erst ein Säurechlorid darzustellen, sättigt man die Lösu Säure im Alkohol mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden und fällt den zusa gesetzten Aether durch Wasser. $C_2H_3O.OH + HCl = C_2H_3OCl + H_2O$ und C_2H_3C $C_2H_5OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$. HENRY (*B.* 10, 2041) erklärt den Vorgang dur Gleichungen: I. $CH_3.CO.OH + C_2H_5OH = CH_3.C(OH)_2OC_2H_5$; II. $CH_3.C(OH)_2$ $+ HCl = CH_3C(OH)ClOC_2H_5 + H_2O$; III. $CH_3.C(OH)Cl.OC_2H_5 = CH_3.CO.OC_2H_5 +$ BERTHELOT (*A. ch.* [5] 15, 220) führt die beschleunigende Wirkung der Salzsäure anderer Mineralsäuren) auf die große Wärmemenge zurück, welche beim Lösen der säure in den Alkoholen frei wird. — Man erhitzt das Gemenge von Alkohol und mit Zinnchlorid $SnCl_4$ auf 100° (GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 454).

us Alkoholjodür und dem Silbersalz der Säure. Von allgemeinster Anwend- (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 46, 222).

enen Fällen, wo freier Alkohol angewendet wird (Darstellung von Jodäthyl, Essig- s. w.), **erhält** man mit wasserhaltigem Alkohol eine gröfsere Ausbeute an zu- **gesetztem** Aether, als mit absolutem (SCHIFF, PATERNO, *B.* 7, 592).

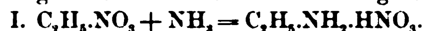
leichtesten und glattesten erfolgt die Bildung zusammengesetzter Aether bei den **en Alkoholen**, während bei secundären und namentlich tertiären Alkoholen gleich- n Theil des Alkohols in Wasser und ein Carbür C_nH_{2n} zerfällt.

zusammengesetzten Aether sind meist flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeiten, **ter als** Wasser sind und sich darin wenig oder gar nicht lösen. Sie lösen sich **Alkohol.** Man prüft ihre Reinheit durch Erhitzen mit titrirtem Barytwasser im **nolzenen** Rohr und Rücktitriren des freien Baryts (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 68, 362). **her sauerstoffhaltiger** Säuren werden durch Alkalien, und selbst Erden, leicht in **standtheile gespalten.** Bei den Aethern der Haloïdsäuren gelingt dies nur unter **ung höheren Druckes.** Es ist daher zweckmäfsig, um aus einem Haloïdäther den **zu gewinnen,** Ersteren durch doppelte Umsetzung (mit Kalium- oder Bleiacetat) **Ester einer** Sauerstoffsäure überzuführen und diesen hierauf mit Alkali zu zer- **Dafür** können die zusammengesetzten Aether — und selbst die Haloïdäther — **lofses** Erhitzen mit dem 5—6fachen Volumen Wasser im Rohr zerlegt werden. **sserfreie Basen** (CaO oder BaO) zerlegen bei 150—180° die zusammengesetzten **unter** Bildung von Salz und einem Alkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.*

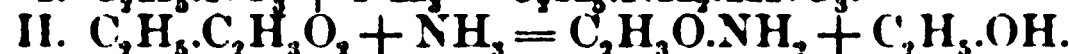


$$2(C_2H_3O_2.C_2H_5) + 2BaO = (C_2H_3O_2)_2Ba + (C_2H_5.O)_2Ba.$$

moniak zerlegt die Aether unorganischer Säuren unter Bildung von Alkohol- **nd** jene der organischen Säuren unter Bildung von Säureamiden.



$$\text{I. } C_2H_5.NO_3 + NH_3 = C_2H_5.NH_2.HNO_3.$$



$$\text{II. } C_2H_5.C_2H_3O_2 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

höherer Temperatur werden die zusammengesetzten Aether auch durch Alkohole Weingeist und essigsaures Amyl liefern bei 240° essigsaures Aethyl; essigsaures **und Amylalkohol** geben essigsaures Amyl und Aethylalkohol; benzoësaures Aethyl **ylacetat** geben bei 300° benzoësaures Amyl und essigsaures Aethyl. — Jodäthyl **ylalkohol** geben Jodamyl, neben Amyläthyläther (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 130, 198; ; 133, 207).

lorphosphor PCl_5 wirkt nur schwach auf zusammengesetzte Aether.

A. Aether einbasischer Säuren.

1. Chloride (*salzsaure Aether*).

ldung. Durch Chloriren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} oder durch Behandeln **hole mit** PCl_5, PCl_3 oder $POCl_3$. — Die secundären (und tertiären) Chloride **e, Jodide)** entstehen auch durch Addition von HCl u. s. w. an Kohlenwasserstoffe

Darstellung: GROVES (*A.* 174, 372). — KRÜGER (*J. pr.* [2] 14, 195) empfiehlt, die Alko- **mit** $ZnCl_2$ und HCl zu behandeln. Bei den höheren Homologen entstehen hierbei aber **ch secundäre** Chloride (SCHORLEMMER, *B.* 7, 1792), indem C_nH_{2n} frei wird und sich HCl verbindet.

alkoholische Lösung der Chloride wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Beim **den Kochen** mit Blei- oder Kaliumacetat gehen die Chloride doppelte Um- **n ein.** Chlor liefert Substitutionsprodukte. — Mit viel Wasser (10—15 Theile) im **molzenen Rohre** erhitzt, gehen die Chloride in Alkohole über: $C_4H_9Cl + H_2O = C_4H_9.OH$ (NIEDERIST, *A.* 186). — Die Chloride (Bromide, Jodide) zerfallen beim **mit PbO** auf 220—225° in HCl (HBr, HJ) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} **ow).**

thylchlorid CH_3Cl. — *Bildung.* Aus Sumpfgas und Chlor (BERTHELOT, *A. ch.* 97).

arstellung. 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink wird in 2 Thln. Holzgeist gelöst und in **chende** Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet (GROVES, *A.* 174, 378). — Man erhitzt ein **ge von** 1 Thl. Holzgeist, 2 Thln. Kochsalz, 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure. — Man **salzsaures** Trimethylamin auf 326° (VINCENT, *J.* 1878, 1135).

blones, ätherisch riechendes Gas, in Wasser etwas löslich. Siedet bei — 23,73° **ILT);** — 21° (BERTHELOT). Spec. Gew. = 0,99145 bei — 23,7°; = 0,95231 bei 0°;

= 0,91969 bei 17,9°; = 0,87886 bei 39° (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 31, 11). Gie
Chlor im Sonnenlichte CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

Methylenchlorid CH_2Cl_2. — *Bildung.* Aus CH_3Cl und Cl; aus CH_2J_2
(BUTLEROW, *A.* 111, 251); aus Chloroform, Zinkpulver und alkoholischem Am
(PERKIN, *Z.* 1865, 714). — *Darstellung.* Man leitet Chlor zu unter Wasser befin
Jodmethylen (BUTLEROW, *Z.* 1869, 276).

Flüssig. Siedep.: 41,6° (cor.) (THORPE). Spec. Gew. = 1,3604 bei 0° (BUTL
= 1,37777 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 195).

Chloroform $CHCl_3$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf
geist oder Aceton, aber nicht auf Holzgeist (BELOHOUBEK, *A.* 165, 349). Es entst
nächst Chloral und dies wird durch den Aetzkalk des Chlorkalks in Chlorofor
Ameisensäure gespalten.



$$4Ca(ClO)_2 + 2C_2H_6O = 2C_2HCl_3O + CaCl_2 + 3CaO + 5H_2O$$
$$= 2CHCl_3 + (CHO_2)_2Ca + CaCl_2 + 2CaO + 4H_2O.$$

Darstellung. 430 g Chlorkalk (25 procentiger) werden mit $1^1/_2$ Liter Wasser an
100 g Aetzkalk und 100 ccm Alkohol (von 88,5 %) zugegeben und destillirt (BELOH
Zum Destillat fügt man Kalkmilch und Chlorcalcium, hebt das $CHCl_3$ ab, schüttelt es
holt mit concentrirter Schwefelsäure und rektificirt. — Aus Chloral: 100 Thle. was
Chloral werden mit 300 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,1) allmählich versetzt und

Prüfung. Dem aus Weingeist bereiteten Chloroform haften oft fremde Beimen
an, welche durch fraktionirte Destillation kaum zu entfernen sind. Das aus Chlo
reitete Chloroform ist absolut rein. Chloroform zeige einen reinen süfslichen Geru
bräune sich nicht beim Schütteln mit concentrirter H_2SO_4.

Quantitative Bestimmung. Man erwärmt Chloroform mit FEHLING'scher
(BAUDRIMONT, *Z.* 1869, 728). $CHCl_3 + 2CuO + 5KHO = Cu_2O + 3KCl + K$
$3H_2O$.

Aetherisch riechende, süfslich schmeckende Flüssigkeit, in Wasser kaum
Schmelzpunkt: —70° (BERTHELOT, *Bl.* 29, 3). Siedep.: 61,2° (cor.). Spec. Gew. =
bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 196). Ausdehnungscoëfficient: T
Löst Fette, Harze, Kautschuk, Alkaloïde, Jod (mit Purpurfarbe). Fällt nicht Silber
Bewirkt Anästhesie (SIMPSON, *A.* 65, 121).

Wird durch Reduktionsmittel (Zn und H_2SO_4) in Methylenchlorid übergeführt,
Alkohol und Zinkstaub in Methan; durch Chromsäure in $COCl_2$. Kaliumamalgam
Acetylen C_2H_2. Alkoholische Kalilösung spaltet das Chloroform in Ameisensäu
Salzsäure. Daneben entweicht etwas CO (GEUTHER, *A.* 123, 121). $CHCl_3 + 4K$
$CHKO_2 + 3KCl + 2H_2O$. Mit Natriumalkoholat entsteht $CH(OC_2H_5)_3$. Chlorofor
Ammoniak setzen sich bei Rothgluth um in Blausäure und Salzsäure: $CHCl_3 +$
$CNH + 3HCl$ (HEINTZ, *J.* 1856, 558; — CLOËZ, *J.* 1858, 345). — Schwefelsäurea
und Chloroform geben: CO, SO_3HCl, $S_2O_5Cl_2$ (ARMSTRONG, *Z.* 1870, 247). — Mit Sc
wasserstoff verbindet sich Chloroform zu der krystallisirten Verbindung 2CH
(LOIR, *J.* 1852, 560).

Bei Gegenwart von etwas Alkohol zersetzt Natrium das Chloroform unter
von rothbrauner, amorpher Chloräthulminsäure $C_8H_9ClO_3$ (HARDY, *A. ch.* [3] 6

Reaktion auf Chloroform. Beim Eingiefsen von $CHCl_3$ in ein Gemen
Anilin und alkoholischem Kali und Erwärmen tritt der heftige Geruch des I
phenyls auf.

Chlorkohlenstoff CCl_4. — *Bildung.* Aus Schwefelkohlenstoff und Chlor;
Erhitzen von $CHCl_3$ mit ClJ auf 165°.

Darstellung. Man versetzt Schwefelkohlenstoff mit Antimonchlorid und leitet
siedende Mischung trockenes Chlor. Das unter 100° Siedende wird mit Aetzkalilösung
(HOFMANN, *A.* 115, 264).

Flüssig, siedet bei 76,5° (REGNAULT): 76,74° (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 199). Spe
= 1,63195 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE). Ausdehnungscoëfficient: T
Bewirkt Anästhesie. Geht in weingeistiger Lösung, mit Natriumamalgam behand
Chloroform u. s. w. über. Mit alkoholischem Kali im Rohr erhitzt entsteht Kohle
Schwefelsäureanhydrid wirkt leicht ein nach der Gleichung: $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 +$
(SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631). Phosphorsäureanhydrid wirkt bei 200° ein: 1.
$+ P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$ und 2. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$ (GUST
Z. 1871, 615). — Chlorkohlenstoff durch ein glühendes Rohr geleitet setzt sic
1. $2CCl_4 = C_2Cl_4 + Cl_4$ und 2. $2CCl_4 = C_2Cl_6 + Cl_2$. — Mit alkoholischem K
Anilin giebt Chlorkohlenstoff ebenfalls Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ (s. Chloroform).

1. **Aethylchlorid** $CH_3.CH_2Cl$. — *Bildung.* Durch Einwirkung von Chlorschwefel [oder] Metallchloriden ($SbCl_5$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$) auf Alkohol. Aus Aethan (Dimethyl) [un]d Chlor (DARLING, *A.* 150, 216).

Darstellung. Man sättigt mit HCl-Gas die kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. geschmol[zenem] $ZnCl_2$ in 2 Thln. Alkohol (95 %) und erwärmt schließlich. Das C_2H_5Cl wird durch Wasser und concentrirte Schwefelsäure gewaschen (GROVES, *A.* 174, 372; — KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 195). — Man erwärmt ein mit HCl-Gas gesättigtes Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser (GEUTHER, *Z.* 1871, 147).

Bei 12,5° (REGNAULT) siedende Flüssigkeit, in Wasser sehr wenig löslich; Spec. Gew. = 0,9214 bei 0°; = 0,9176 bei 8°. Brennt mit grüngesäumter Flamme. Verbindet sich [lei]cht mit Schwefelsäureanhydrid zu $C_2H_5.O.SO_2.Cl$, $CH_2Cl.CH_2SO_2.OH$, und vielleicht $[C]H_2(OH).CH_2.SO_2.Cl$ (PURGOLD, *Z.* 1868, 669; *B.* 6, 502). Ueber glühenden Kalk geleitet [entst]ehen Essigsäure, Methan und Wasserstoff (L. MEYER, *A.* 139, 282): 1. $C_2H_5Cl + NaOH = C_2H_3NaO_2 + NaCl + H_4$ und 2. $C_2H_3NaO_2 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$. Chlor [wir]kt im Sonnenlicht leicht auf Chloräthyl ein und liefert folgende:

Chlorderivate: BEILSTEIN, *A.* 113, 110; — GEUTHER, *J.* 1870, 436; *Z.* 1871, 147; — STÄDEL, *Z.* 1871, 197 und 513; *B.* 6, 1403; *A.* 195, 182; — KRÄMER, *B.* 3, 257; — [...], *A.* 80, 125).

Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_2 = CH_3CHCl_2$. — *Bildung.* Aus Chloräthyl und [Chlo]r; beim Behandeln von Aldehyd mit PCl_5 (BEILSTEIN). — Beim Zerlegen von Ace[tylen]kupfer mit concentrirter Salzsäure (SABANEJEW, *A.* 178, 111).

Darstellung. Man leitet ein Gemenge von Chlor und Chloräthyl über auf 250—400° [erh]itzte Thierkohle (DAMOISEAU, *Bl.* 27, 113). — Wird jetzt als Nebenprodukt bei der Chloral[be]reitung gewonnen.

Flüssig. Siedep.: 59,9° (cor.); spec. Gew. = 1,2044 bei 0°; 1,1863 bei 12,24° (gegen [Wa]sser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 183). — Siedep.: 57,4—57,6° bei 750,9 mm; spec. [Ge]w. = 1,1743 bei 20° (gegen Wasser von 4° (BRÜHL, *A.* 203, 11). — Zerfällt mit alko[holis]chem Kali in HCl und Chloräthylen C_2H_3Cl. — Entwickelt mit Natrium bei 180 bis [200]°: Wasserstoff, Acetylen, Aethylen, Aethan und Chloräthylen C_2H_3Cl (TOLLENS, *A.* [13]7, 311). — Beim Chloriren entstehen zunächst $CH_3.CCl_3$ und $CH_2Cl.CHCl_2$.

Chlorbromäthylene. Chloräthyl und Brom erzeugen im Sonnenlicht: $CH_3CHBrCl$, $[CH_3]CBr_2Cl$, $CH_2Br.CHBrCl$, $CH_2Br.CBr_2Cl$, $CHBr_2.CBr_2Cl$... (DENZEL, *A.* 195, 204).

KRÄMER schied aus den Nebenprodukten der Chloralfabrikation auch Aethylen[chl]orid $CH_2Cl.CH_2Cl$ ab, während STÄDEL beim Chloriren von Chloräthyl diesen Körper [nic]ht erhielt.

Trichloräthan $CH_3.CCl_3$. Bei 74,5° siedende Flüssigkeit (GEUTHER). Spec. Gew. [=] 1,3465 bei 0° (PIERRE, *A.* 80, 127); = 1,372 bei 16° (REGNAULT). Giebt mit Natrium[alkoh]olat bei 100°: $C_2H_3Cl.OC_2H_5$, $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ und Essigsäure. KRÄMER hat diesen [Körp]er (bei der Chloralfabrikation) nicht beobachtet.

Chloräthylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$. Siedet bei 115°. Giebt mit alkoholischem Kali $[C_2H_2]Cl_2$ (siedet bei 37°).

Tetrachloräthan $CH_2Cl.CCl_3$. STÄDEL beobachtete den Siedepunkt 127,5°, aber [GEU]THER 135,1° (cor.), wahrscheinlich weil dem Produkte das isomere Chlorid $CHCl_2.CHCl_2$ [(Sie]dep.: 147°) beigemengt war. — Natriumalkoholat liefert NaCl und $C_2HCl_2.OC_2H_5$ [(GEU]THER, BROCKHOFF).

Pentachloräthan C_2HCl_5 und **Perchloräthan** C_2Cl_6 — siehe Aethylenchlorid $[C_2H_4]Cl_2$.

2. **Propylchloride** C_3H_7Cl.

Normales $CH_3.CH_2.CH_2Cl$. Siedep.: 44° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179); 46,4° (LINNEMANN, *A.* 161, 39; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 266). Spec. Gew. = 0,9156 bei 0°; [0,]8915 bei 19,8°; = 0,8671 bei 39° (P., P.); = 0,8959 bei 19° (L.).

Secundäres $CH_3.CHCl.CH_3$. Entsteht aus Jodwasserstoffpropylen und Sublimat, [fern]er aus Propylenchlorid und Jodwasserstoff. Siedet bei 37°. Spec. Gew. = 0,874 bei [0°] (LINNEMANN, *A.* 136, 41). Giebt mit Chlor im Sonnenlicht wesentlich Acetonchlorid $[C_3H]_6Cl_2$ neben wenig Propylenchlorid; mit Chlorjod bei 120° entsteht aber nur Pro[pylen]chlorid (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 489).

Propan bei Gegenwart von Jod chlorirt, giebt normales Propylchlorid, dann haupt[säch]lich Propylenchlorid, ferner $C_3H_5Cl_3$ (siedet bei 150—160°), $C_3H_4Cl_4$ (schmilzt bei [—]17°, siedet bei 200—205°) und als Endprodukt $C_3H_2Cl_6$ (siedet bei 250°) (SCHOR[LEMM]ER, *A.* 105, 209; 152, 159).

4. Butylchloride.

Primäre. 1. Normales $CH_3.CH_2.CH_2CH_2Cl$. Siedet bei 77,96° (cor.); spec. G = 0,9074 bei 0°; = 0,8972 bei 14° (LINNEMANN, *A.* 161, 197).

2. Isobutylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2Cl$. — Siedep.: 68,5°; spec. Gew. = 0,8798 15° (LINNEMANN, *A.* 162, 17). Spec. Gew. = 0,8953 bei 0°; = 0,8651 bei 27,8°; = 0,8 bei 59° (PIERRE, PUCHOT). — Isobutyljodid giebt mit Chlor: $C_4H_4Cl_6$, flüssig, si bei 146—148° (bei 45—50 mm), spec. Gew. = 1,67 bei 18° (PRUNIER, *Bl.* 24, 24).

Tertiäres $(CH_3)_3C.Cl$. Bildet sich beim Chloriren von $(CH_3)_3CH$. Siedep.: 50— (BUTLEROW, *J.* 1864, 497). Entsteht auch aus Isobutyljodür und Chlorjod

$(CH_3)_2.CH.CH_2J + ClJ = (CH_3)_2.CCl.CH_2J + HJ = (CH_3)_3.CCl + J_2$.

(LINNEMANN, *A.* 162, 18), und beim Erhitzen von Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ mit Salzsäure auf 100° (ZALESSKY, *B.* 5, 480). — Mit 5—6 Vol. Wasser auf 100° erhitzt, geht es bl in Trimethylcarbinol über (Unterschied von $C_2H_5.Cl$, $C_5H_{11}Cl$) (BUTLEROW, *A.* 144,

Butan giebt mit Chlor C_4H_9Cl, Siedep.: 65—70° (PELOUZE, CAHOURS).

5. Amylchloride $C_5H_{11}Cl$.

Primäre. 1. Normales $CH_3(CH_2)_3.CH_2Cl$. — *Bildung.* Durch Chloriren von n malem Pentan; aus normalem Amylalkohol und PCl_5.

Siedep.: 106,6° bei 739,8 mm; spec. Gew. = 0,9013 bei 0°, = 0,8834 bei 20°, = 0, bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 72).

2. Isoamylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Cl$. Sdp.: 100,9°; (cor.); spec. Gew. = 0,8 bei 0°; = 0,8625 bei 25,1° (KOPP, *A.* 95, 338); 0,8928 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348) Wird von Wasser bei 125° sehr langsam zersetzt (NIEDERIST, *A.* 186, 392). — Giebt b Chloriren: $C_5H_{10}Cl_2$ (Siedep.: 155—160°; spec. Gew. = 1,194 bei 0°), und $C_5H_8Cl_4$ (S 185—190°; spec. Gew. = 1,33 bei 13°) (BUFF, *A.* 148, 350).

3. Actives Amylchlorid $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2Cl$ (?). Sdep.: 97—99°; spec. Gew. = 0, bei 15° (LEBEL, *Bl.* 25, 546).

Secundäre. 1. Methylpropylcarbinolchlorid $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. — *Bildung.* Durch Anlagern von Salzsäure an das Amylen aus Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321). Siedep.: 103—105°; spec. Gew. = 0,912 bei 0°; = 0,891 bei

2. Methylisopropylcarbinolchlorid $(CH_3)_2CH.CHCl.CH_3$. — *Bildung.* Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ und Salzsäure bei 100°. — Siedep.: 91° (bei 753,1 (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 199, 357). Spec. Gew. = 0,883 bei 0° (WÜRTZ, *A.* 129, 366

Aus dem Destillationsprodukte des Erdpeches von PECHELBRONN isolirte LEBEL 17, 3; 18, 166) zwei Amylene, von denen das eine (Isopropyläthylen?) sich schon in Kälte mit HCl verband und ein bei 85—87° siedendes Amylchlorid (Methylisopro carbinolchlorid?) lieferte. Das andere Amylen (Propyläthylen?) verband sich erst bei mit HCl zu bei 95° siedendem Amylchlorid (Methylpropylcarbinolchlorid?).

3. Diäthylcarbinolchlorid $(C_2H_5)_2.CHCl$. Siedep.: 103—105°. Spec. Gew. = 0, bei 0°; = 0,895 bei 21° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321).

Tertiäres Dimethyläthylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.C(C_2H_5).Cl$. - *Bildung.* Dimethyläthylcarbinol (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 156; *A.* 190, 336) oder Methylisopro carbinol (WINOGRADOW, *A.* 191, 131) und PCl_5.

Siedep.: 86°; spec. Gew. = 0,889 bei 0°; = 0,870 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexylchloride $C_6H_{13}Cl$.

Normales. Entsteht, neben wenig secundärem, beim Chloriren von Petroleumbe Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 0,892 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1863, 525). Siedep.: 1 (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139). — Durch Chloriren geht es über in $C_6H_{12}Cl_2$ (Sied 180—184°; spec. Gew. = 1,087 bei 20°); $C_6H_{11}Cl_3$ (Siedep.: 215—218°; spec. Gew. = 1, bei 21°); $C_6H_8Cl_6$ (Siedep.: 285—290°; spec. Gew. = 1,598 bei 20°) (CAHOURS 1863, 525).

$C_6H_{13}Cl$ aus Normal-Hexan giebt Hexylene, von denen sich eines schon in der K mit HCl verbindet zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 116—118°). Das andere Hexylen verbindet mit HCl in der Hitze und bildet $CH_3.CHCl.(CH_2)_3.CH_3$ (Siedep.: 122—124°) (MORG *A.* 177, 305). — Durch Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN entstehen Hexylene, von denen das eine sich in der Kälte mit HCl verbindet zu C_6H (Siedep.: 115—117°); das andere verbindet sich damit in der Wärme zu $C_6H_{13}Cl$ (Sied 122—124°) (LE BEL, *B.* 5, 216).

andäre. 1. $CH_3.(CH_2)_3.CHCl.CH_3$. — *Bildung.* Durch Chloriren von Normal- SCHORLEMMER, *A.* 161, 272); durch Sättigen von secundärem Hexylalkohol (aus mit HCl (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1864, 509). — Siedep.: 125—126° (SCH.).

inakolinalkoholchlorid $(CH_3)_3C.CHCl.CH_3$. Siedep.: 112,5—114,5°; spec. Gew. bei 0°; = 0,8749 bei 25° (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340).

tiäre. 1. Methyldiäthylcarbinolchlorid $CH_3.C(C_2H_5)_2Cl$. Siedep.: 110° ow. *Bl.* 5, 24).

imethylpropylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.C(C_3H_7)Cl$. Siedep.: 100° (BUTLEROW,).

imethylisopropylcarbinolchlorid $CH(CH_3)_2.C(CH_3)_2.Cl$. — *Bildung.* Aus hyläthylen $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$ und Salzsäure (PAWLOW, *Ж.* 10, 288; *A.* 196, 124). p.: 112° (bei 749 mm). Spec. Gew. = 0,8966 bei 0°; = 0,8784 bei 19°. Erstarrt gemisch krystallinisch.

sopropyl giebt mit Chlor $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,8943 bei 14°); enwart von Jod entsteht $C_6H_{12}Cl_2$ (bei 166° schmelzende Krystalle) (SCHOR- . *A.* 144, 184). Nach SILVA (*B.* 6, 36; 7, 953) entstehen, bei Abwesenheit von hloride $C_6H_{13}Cl$: primäres $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2Cl$ (Siedep.: 124°) und ter- $H_3)_2.CH.CCl(CH_3)_2$ (Siedep.: 118°), und dann $C_6H_{12}Cl_2$ (siedet bei 160°).

ptylchloride $C_7H_{15}Cl$.

males. (Aus Oenanthylalkohol). Siedep.: 159,2° bei 750 mm. Spec. Gew. bei 16° (CROSS, *A.* 189, 3).

undäres $CH_3.(CH_2)_4.CHCl.CH_3$ und **normales** $CH_3.(CH_2)_5.CH_2Cl$ entstehen loriren von Petroleumheptan (Siedep.: 98°). Das Gemenge der Chloride hat ein w. = 0,890 bei 0° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528) und siedet bei 144—156°. über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene (Siedep.: 96—99°), von denen sich t HCl in der Kälte verbindet. Es resultirt ein bei 138—142° siedendes, secun- lorid (MORGAN, *A.* 177, 307; vergl. SCHORLEMMER, *A.* 136, 266). — Das Chlorid tylalkohols aus Ricinusöl siedet bei 168—170° (CHAPMAN).

tiäre. 1. Das Chlorid des Pentamethyläthols $(CH_3)_3.C(CH_3)_2.Cl$ bildet amphorartig riechende Krystalle, die bei 136° schmelzen. Es giebt mit Silber- fort einen Niederschlag von Chlorsilber.

lethylisoamylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)Cl$. Siedep.: 135 (ROHN, *A.* 190, 312).

etroleumheptan (Siedep.: 90°) giebt beim Chloriren $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: 144—158°) MMER, *A.* 166, 172). — 4. Aethylamyl giebt $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: 140—150°) (GRIM- 166, 166) und $C_7H_{14}Cl_2$ (SCHORLEMMER, *A.* 129, 244).

ylchloride $C_8H_{17}Cl$.

males. Aus Heracleumöl. Siedep.: 179,5—180,5°; spec. Gew. = 0,8802 bei 16° . *A.* 152, 4).

undäres $C_6H_{13}.CH(CH_3)Cl$. — *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol. ep.: 175° (BOUIS, *A.* 92, 398). — Hiermit ist identisch (?) das Chlorid aus Steinöl- Siedep.: 168—172°; spec. Gew. = 0,895 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528; MMER, *A.* 125, 112). — Das Chlorid aus Fuselöloctan siedet bei 162—167° . *Bl.* [1863] 5, 312).

tiäre. 1. Diäthylpropylcarbinolchlorid $(C_2H_5)_2.CH(C_3H_7)Cl$. Siedep.: 155° ow. *Bl.* 5, 24)

sodibutolchlorür $(CH_3)_3.C.CH_2.C(CH_3)_2Cl$. — *Bildung.* Aus Diisobutylen hender Salzsäure bei 100° (BUTLEROW, *A.* 189, 51). — Siedet nicht unzersetzt -150°; spec. Gew. = 0,890 bei 0°.

mylisopropyl giebt mit Chlor $C_8H_{17}Cl$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8834 Bei Gegenwart von Jod entsteht $C_8H_{17}Cl$. Siedep.: 170—180° (SCHORLEMMER, 160).

nylchloride $C_9H_{19}Cl$.

Petroleum. Siedep.: 196°; spec. Gew. = 0,899 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, 529)

Chlorid des Nonylalkohols, aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium, 150—160° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

10. Decylchloride $C_{10}H_{21}Cl$.

1. Durch Chloriren von Petroleumdecan. Siedep.: 200—204° (PELOUZE, C.

2. Aus Fuselöldecan entsteht $C_{10}H_{21}Cl$, siedet bei 190—200° (WÜRTZ, *Bl.* [186

3. Diamyl giebt ein bei 200° siedendes $C_{10}H_{21}Cl$ (SCHORLEMMER, *A.* 129, 2 isoamyl und PCl_5 geben $C_{10}H_{20}Cl_2$, Siedep.: 215—220°, und $C_{10}H_{18}Cl_4$, Siede 270° (WÜRTZ, *A.* 96, 368).

4. Das Chlorid des Isocaprinalkohols $C_{10}H_{21}Cl$ siedet bei 175—185° (I *J.* 1864, 338).

11. Aus Petroleum-Kohlenwasserstoffen sind ferner dargestellt (I CAHOURS):

$C_{11}H_{23}Cl$. Siedep.: 220—224°.
$C_{12}H_{25}Cl$. Siedep.: 242—245°; spec. Gew. = 0,933 bei 22°.
$C_{13}H_{27}Cl$. Siedep.: 258—260°.
$C_{14}H_{29}Cl$. Siedep.: 280°.

12. Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$.

Siedet, unter Zersetzung, über 289°. Spec. Gew. = 0,8412 bei 12° (TÜT *J.* 1860, 406).

13. Myricylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$.

Scheidet sich aus Ligroïn in amorphen Flocken aus. Schmelzp.: 64,5° (PIE *A.* 183, 348).

2. Bromide.

Zur Darstellung der Bromide übergiefst man (2 At.) rothen Phosphor mit Alkohol und giefst allmählich (5 At.) Brom hinzu. — Die Grenzkohlenwasserstoff von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Erst beim Erhitzen geschmolzenen Rohr tritt Substitution ein. — Gegen Wasser verhalten sich die den Chloriden ähnlich.

1. Methylbromid CH_3Br.

Siedep.: 4,5° bei 757,6 mm; spec. Gew. = 1,732 bei 0°. Giebt mit Wasse Kälte ein krystallisirtes Hydrat $CH_3.Br + 20H_2O$ (?) (MERRILL, *J. pr.* [2] 18, 29

Methylenbromid CH_2Br_2. — *Bildung.* Aus CH_3Br und Br bei 250° (S *B.* 7, 507); durch Zugiefsen von Brom zu unter Wasser befindlichem Jodmethyle (BUTLEROW, *A.* 111, 251).

Flüssig, Siedep.: 80—82°; spec. Gew. = 2,0844 bei 11,5° (STEINER). — Gi Erhitzen mit 15—20 Thln. H_2O und überschüssigem Bleioxyd auf 150° Aethyl (ELTEKOW, *B.* 6, 558).

Bromoform $CHBr_3$. — *Bildung.* Nebenprodukt bei der Gewinnung vo aus den Mutterlaugen der Salinen. Geht daraus in das käufliche Brom übe MANN, *A.* 95, 211). — Bei der Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lös Weingeist (DUMAS, *A.* 16, 165), Aepfelsäure oder Citronensäure (CAHOURS, *A.* 64, Aus Bromal und Kali (LOEWIG, *A.* 3, 295). — *Darstellung.* Kalkmilch wird n gesättigt, Weingeist hinzugegossen und destillirt.

Flüssig. Erstarrt bei 2,5° (THORPE, *Soc.* 37, 201). Siedep.: 151,2° (cor.); sp = 2,83413 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE). Spec. Gew. = 2,775 bei 14,5° (S *B.* 10, 194). Ausdehnungscoëfficient: THORPE. — Mit alkoholischem Kali entste Ameisensäure, sondern CO und C_2H_4. $CHBr_3 + 3KHO + C_2H_6O = CO + C_2H_4 + 3H_2O$. Nach dieser Gleichung müssten gleiche Volume CO und C_2H_4 erhalten es treten aber genau 3 Vol. CO auf 1 Vol. C_2H_4 auf (HERMANN; LONG, *A.* 19

Bromkohlenstoff CBr_4 (BOLAS, GROVES, *Z.* 1870, 441; 1871, 432; *A.* 1 — *Bildung.* Aus Alkohol und Brom (SCHÄFFER, *B.* 4, 366); durch Erhit Bromoform oder Brompikrin mit $SbBr_5$ oder mit Bromjod auf 150°; durch Ueb eines Gemenges von $CHBr_3$ und Br_2 mit schwacher Kalilauge und Stehenlasse Sonne (HABERMANN, *A.* 167, 174). — Aus Jodkohlenstoff CJ_4 und Brom (GUS *A.* 172, 176). — *Darstellung.* 2 Thle. CS_2, 3 Thle. Jod und 14 Thle. Brom w Stunden lang auf 150° erhitzt (B., G., *A.* 156, 60).

Tafeln, schmilzt bei 92,5°; siedet fast unzersetzt bei 189,5°. Die alkoholische zersetzt sich beim Sieden unter Bildung von Aldehyd, HBr und Bromal. Alkol

ali wirkt sofort ein, unter Bildung von Bromkalium und Kaliumcarbonat. Mit Natriumamalgam und wässrigem Alkohol entstehen $CHBr_3$, CH_2Br_2. — Bei 350° zerfällt Bromkohlenstoff langsam in Br, C_2Br_4 und endlich in Brombenzol C_6Br_6 (WAHL, *B.* 11, 2239).

Gemischtes Bromid CCl_3Br. — Entsteht beim Erhitzen von $CCl_3.SO_2Br$ mit Alkohol auf 100° (LÖW, *Z.* 1869, 624): $CCl_3.SO_2Br = CCl_3Br + SO_2$; bei der Einwirkung von Brom auf Chloroform (PATERNO, *J.* 1871, 259; FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 538), oder auf trichloressigsaures Kalium bei 120° (HOFF, *B.* 10, 678).

Flüssigkeit von gleichem Geruch wie CCl_4, Siedep.: 104,3°; spec. Gew. = 2,058 bei 0°; = 2,017 bei 19,5° (P.). Siedep.: 104,07° (cor.); spec. Gew. = 2,05496 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 203.

2. Aethylbromid $C_2H_5.Br$. — Siedep.: 38,37° (REGNAULT). Spec. Gew. = 1,4685 bei 15°. Fällt Silberlösung bei Siedehitze. Giebt mit Wasser bei 200° Aether $(C_2H_5)_2O$ (FRYNOSO). — Wirkt anästhetisch, wie Chloroform (RABUTEAU, *B.* 10, 95). — Beim Einleiten von Chlor in Bromäthyl entstehen zwei isomere Derivate C_2H_4ClBr (Siedep.: 84,5 und 106°), und daneben drei isomere Körper $C_2H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 137, 151, 158—162°) (LESCOEUR, *Bl.* 29, 483).

Aethylenbromid. Bromäthyl und Brom auf 180—200° erhitzt bilden: 1) Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$, 2) Bromäthyliden $CH_3.CHBr_2$, 3) $CH_2Br.CHBr_2$, 4) $C_2H_2Br_4$ flüssig. siedet bei 208—211° (TAWILDAROW, *A.* 176, 12). — Leitet man, um $C_2H_5.Br$ darzustellen, Bromdampf durch Alkohol, dem rother Phosphor zugegeben wurde, so tritt zuweilen eine heftige Reaktion ein, und man erhält dann: $C_2H_4Br.Br$ (Siedep.: 110°), $C_2H_3Br.Br_2$ (Siedep.: 180°) und $C_2H_2Br_2.Br_2$ (Siedep.: 195 bis 200°) (BERTRAND, FINOT, *Bl.* 34, 28).

Bromaethyliden $CH_3.CHBr_2$. — Siedep.: 114—115°; spec. Gew. = 2,129 bei 10° (L.). Siedep.: 109—110° bei 751 mm (DENZEL, *A.* 195, 202). — Es wird von alkoholischem Kaliumsulfhydrat nicht angegriffen (Unterschied und Trennung von Aethylenbromid). Giebt mit Ammoniak bei 140° Collidin. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 130° entstehen Aldehyd und HBr. (T.). Bromäthyliden entsteht nicht bei der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd, wohl aber von PCl_3Br_2 (PATERNO, PISATI, *B.* 5, 289). Es bildet sich gleichfalls beim Erhitzen von Bromäthylen $CH_2:CHBr$ mit schwacher HBr auf 100° (REBOUL, *Z.* 1870, 199).

3. Propylbromide C_3H_7Br.

Normales. Siedep.: 70,82° (cor.); spec. Gew. = 1,388 bei 0°; = 1,3577 bei 16°. Spec. Gew. = 1,3520 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 13). Giebt mit Brom Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ (LINNEMANN, *A.* 161, 43). — Geht beim Kochen mit Bromaluminium in Isopropylbromid über (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2279).

Secundäres $(CH_3)_2CHBr$. Siedep.: 60—63°; spec. Gew. = 1,320 bei 13° (LINNEMANN, *A.* 136, 37). Siedep.: 59—59,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,3097 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 13). — Entsteht auch aus Propylenbromid und HJ bei 100° (LINNEMANN, *A.* 161, 57) und beim Kochen von Normalpropylbromid mit $AlBr_3$ (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2279).

4. Butylbromide $C_4H_9.Br$.

Primäre. 1. Normales. Siedep.: 99,88° (cor.); spec. Gew. = 1,305 bei 0°; = 1,299 bei 20°. Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entsteht bei 166—167° siedendes $C_4H_8Br_2$ = $CH_3.CHBr.CH_2Br$ (?) (LINNEMANN, *A.* 161, 199). — Wird beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 240—260° fast glatt in HBr und C_2Br_4 gespalten (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2244).

2. Isobutylbromid $(CH_3)_2.CH.CH_2Br$. Siedep.: 92,33° (cor.); spec. Gew. = 1,2038 bei 16°. Giebt mit Brom bei 150° $C_4H_7Br_3$, aber Isobutyljodid liefert mit Brom Isobutylenbromid $(CH_3)_2.CHBr.CH_2Br$ (LINNEMANN, *A.* 162, 34).

Tertiäres Butylbromid $(CH_3)_3.CBr$ bildet sich beim Erhitzen von Isobutylbromid auf 240° (ELTEKOW, *B.* 8, 1244), indem Letzteres in C_4H_8 und HBr gespalten wird, die sich zu tertiärem Bromid vereinigen.

Butan und Brom geben bei 100° $C_4H_8Br_2$ (Siedep.: 155—162°) (CARIUS, *A.* 126, 215).

5. Amylbromide $C_5H_{11}Br$.

Primäre. 1. Normales. Siedep.: 128,7°; spec. Gew. = 1,246 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 73).

2. Isoamylbromid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Br$. Siedep. 120,4° bei 745 mm; s[illegible] = 1,2358 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348).

3. Actives Amylbromid. Siedep.: 117—120°; spec. Gew. = 1,225 bei [illegible]

Secundäre. 1. $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$. Siedep.: 113°. **Entsteht auch** [illegible] hitzen von Isoamylbromid auf 230° (ELTEKOW).

2. $CH_3.CHBr.CH(CH_3)_2$. Siedep. 115—116° (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 357, [illegible]

Tertiäres $CH_3.CH_2.CBr.(CH_3)_2$. Siedep.: 108—109° (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexylbromide $C_6H_{13}Br$.

Normales. (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 137). Siedep. 155,5° (cor.) bei 7[illegible] spec. Gew. = 1,1935 bei 0°; = 1,1725 bei 20°.

Gebromtes Hexylbromid $C_6H_{12}Br_2$. — *Bildung.* Aus Normalhexan u[illegible] (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 411). Siedep.: 210—212°.

Secundäres $C_4H_9.CHBr.CH_3$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von [illegible] siedendes Normalhexan (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250). — Siedep.: 143—145°.

7. Heptylbromide $C_7H_{15}Br$.

Normales (aus Önanthylalkohol). Siedep.: 178,5 bei 750,6 mm. Spec. Ge[illegible] bei 16° (CROSS, *A.* 189, 3).

Secundäres $C_5H_{11}.CHBr.CH_3$. — *Bildung.* Beim Behandeln von Nor[illegible] mit Brom bei Siedehitze (SCHORLEMMER, *A.* 188, 253). — Siedep.: 165—167°.

8. Octylbromide $C_8H_{17}Br$.

Normales. Flüssig. Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 1,116 bei 16° (ZINCKE, [illegible]

Secundäres $C_6H_{13}.CH(CH_3)Br$. *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol u[illegible] phosphor (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 130).
Siedep.: 191° (CHAPMAN, *J.* 1865, 514).

9. Hendekatylbromid $C_{11}H_{23}Br$. Methylnonylcarbinolbromid $C_9H_{19}.C$[illegible] zerfällt bei der Destillation in HBr und Undekatylen $C_{11}H_{22}$ (GIESECKE, *Z.* 187[illegible]

10. Cetylbromid $C_{16}H_{33}Br$. Schmelzp.: 15° (FRIDAU, *A.* 83, 15).

3. Jodide.

Man stellt die Jodide durch Erwärmen der Alkohole mit PJ_3 dar oder zweck[illegible] man sättigt die Alkohole kalt mit Jodwasserstoffgas und erwärmt hierauf im W[illegible] Die zwei- und mehratomigen Alkohole geben bei der Destillation mit übers[illegible] wässriger Jodwasserstoffsäure stets ein secundäres Jodid. — Von Chlor u[illegible] werden die Jodide unter Abscheidung von Jod in Chloride oder Bromide überg[illegible]

1. Methyljodid CH_3J. — *Darstellung.* Wie bei Jodäthyl.

Siedep.: 44°. Spec. Gew. = 2,1992 (bei 0°) (PIERRE, *A.* 56, 147); = 2,267[illegible] 1 Vol. löst sich in 125 Vol. Wasser von 15° (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, [illegible] Setzt sich beim Erhitzen mit Weingeist auf 125° um in Jodäthyl und Methyl[illegible] $2C_2H_6O + CH_3J = C_2H_5J + C_2H_5OCH_3 + H_2O$ (BUSSE, KRAUT, *A.* 177, 272). Jodmethyl mit 15 Thln. Wasser auf 100° erhitzt zerfällt quantitativ in HJ und [illegible] (NIEDERIST, *A.* 196, 530).

Methylenjodid CH_2J_2. — *Bildung.* Aus Jodoform und Natriumalkoho[illegible] LEROW, *A. ch.* [3] 53, 313). Beim Erhitzen des Jodoforms für sich oder mit J[illegible] MANN, *A.* 115, 267); aus Chloroform oder Jodoform und Jodwasserstoff (LIEBEN, *Z.* 1[illegible]

Darstellung. Man erhitzt 50 g CHJ_3 mit 200 g HJ (Siedep.: 127°) zum K[illegible] trägt allmählich Stücke Phosphor ein, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr bräunt. [illegible] wieder CHJ_3 und Phosphor eingetragen u. s. f. (BAEYER, *B.* 5, 1095).

Gelbliche Flüssigkeit, siedet bei 180° unter theilweiser Zersetzung. Bild[illegible] Blätter, die bei + 4° schmelzen. Spec. Gew. = 3,342 bei 5°. Mit Wasser un[illegible] auf 100° erhitzt, entstehen Aethylen und Homologe (BUTLEROW, *A.* 120, 356).

Jodoform CHJ_3. — *Bildung.* Entsteht aus Alkohol, Alkali und Jod (S[illegible] *A. ch.* [2], 22, 72; 25, 311; BOUCHARDAT, *A.* 22, 225). (Reaktion auf Weing[illegible]

32 Thl. Jod

ise aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. s. w., d. h. aus Körpern, welche die H_3.CO.C . . ., CH_3.CH(OH).C . . . enthalten (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218, 377).

tellung. 32 Thle. K_2CO_3 werden in 80 Thln. H_2O gelöst, 16 Thle. Weingeist nzugegeben, auf 70° erwärmt und allmählich 1 Thl. Jod hinzugefügt. Nach völliger g wird das CHJ_3 abfiltrirt und im Filtrat das Jodkalium durch 16 bis 24 Thle., 2—3 Thle. $K_2Cr_2O_7$ zerlegt. Man neutralisirt mit K_2CO_3, fügt dann noch 32 Thle. 5 Thle. Weingeist und 6 Thle. Jod hinzu (ROTHER, *J.* 1874, 317).

he Blättchen, aus 6seitigen, hexagonalen Tafeln bestehend (RAMMELSBERG, ow, *J.* 1857, 431). Schmelzp.: 119°. Verflüchtigt sich leicht mit den Wasser- Giebt mit Natriumalkoholat: Methylenjodid, Aethylmilchsäure und Akrylsäure . *A.* 114, 204). — Jodoform und PCl_5 bilden Chloroform: $2CHJ_3 + 3PCl_5$ $+ 3PCl_3 + 6J$.

hlenstoff CJ_4. — *Bildung.* Aus CCl_4 und AlJ_3 (GUSTAVSON, Ж. 6, 109; *A.* 172, 173). rothe, reguläre Oktaëder. Spec. Gew. = 4,32 bei 20°. Zersetzt sich beim Er- er Luft. Durch HJ, oder beim Kochen mit Wasser, entsteht Jodoform.

chte Jodide. — a) $CHCl_2J$. *Bildung.* Aus Jodoform und Sublimat oder PCl_5 SHAUFFEN, *J.* 1856, 576). — Flüssig, siedet bei 131°; spec. Gew. = 2,454 bei 0° *A.* 126, 239). — b) $CHBr_2J$. *Bildung.* Aus Jodoform und Brom (SERULLAS; AT). — Flüssig, erstarrt bei 0° zu Krystallen, die bei über + 6° schmelzen.

ljodid C_2H_5J. — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. rothen Phosphor mit ngeist (90%) und trägt allmählich 10 Thle. Jod ein (BEILSTEIN, *A.* 126, 250). . Siedep.: 72,34°, spec. Gew. = 1,9444 bei 14,5° (LINNEMANN, *A.* 160, 204). solution schon in der Kälte. Sehr geeignet zu doppelten Umsetzungen mit . Metallen, Ammoniak etc. Durch Brom wird sofort Jod ausgeschieden und ildet. Chlorjod bildet Chloräthyl und Jod: $C_2H_5J + ClJ = C_2H_5Cl + J_2$. t ohne Wirkung auf Jodäthyl, aber Chloräthyl setzt sich mit HJ leicht um nd HCl (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). — Bei überschüssigem HJ entsteht (bei 150°) $H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2$. — Silber entzieht Jod und bildet Butan (Diäthyl) $2Ag = C_4H_{10} + 2AgJ$. — Jodäthyl, mit Wasser auf 150° erhitzt, bildet Aether REYNOSO, *J.* 1856, 567).

ylen $CH_3.CHJ_2$. — *Bildung.* Aus Chloräthyliden und Jodaluminium (GUSTAV- 164; *B.* 7, 731); durch Vereinigung von Acetylen CH : CH mit 2HJ (BERTHE- 2, 122; SEMENOW, *Z.* 1865, 725); aus Bromäthylen CH_2:CHBr und HJ B. 7, 823).

—179° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,84 bei 0°. Zerfällt mit alkoholi- in HJ und C_2H_3J.

ljodide C_3H_7J. **Normales.** Siedep.: 102,2° (cor.); spec. Gew. = 1,784 bei 2 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 160, 240; — Siedep.: 101,7° bei 740,9 mm; spec. 7427 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 15). — Siedep., Dichte spannung: BROWN, *J.* 1877, 22).

läres $(CH_3)_2$.CHJ. Bei der Destillation von Propylenglykol CH_3.CH(OH). URTZ, *A. Spl.* 1, 381), oder Glycerin (ERLENMEYER, *A.* 126, 305; 139, 211) mit odwasserstoffsäure; aus Jodallyl und HJ (SIMPSON, *A.* 129, 127); — durch von Propylen C_3H_6 mit HJ (BERTHELOT, *A.* 104, 184; ERLENMEYER, *A.* 139, ROW, *A.* 145, 275); — aus Propylenchlorojodid C_3H_6.ClJ und HJ (SOROKIN,).

tellung. 300 g Jod, 200 g Glycerin (spec. Gew. = 1,25) und 160 g Wasser werden mit 55 g weifsen Phosphor versetzt. Man destillirt hierauf, so lange als noch ölige übergeht. Das Destillat wird zurückgegossen und abermals destillirt. Das nun ung und Wasser gewaschene Oel wird mit $CaCl_2$ entwässert und rektificirt. Man elbe mit Jodwasserstoffgas und lässt über Nacht stehen (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 364). : 89,5 (cor.); spec. Gew. = 1,7109 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 50). — Siedep.: bei 737,2 mm; spec. Gew. = 1,7033 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, — (Siedep., Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22). — Zerfällt en mit 15 Thln. Wasser im Rohr auf 100° leicht in HJ und Isopropylalkohol

odide C_4H_9J.

re. 1. **Normales** $CH_3.CH_2CH_2.CH_2J$. Siedep.: 129,8° (cor.); spec. Gew. = , = 1,5909 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 196). — Siedep.: 130,4—131,4°

bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6166 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, — Zerfällt mit JCl_3 bei 250° glatt in Perchloräthan. $C_4H_9J + 22Cl = 2C_2Cl_6 + 9H$ + ClJ (KRAFFT, *B.* 10, 805).

2. Isobutyljodür $(CH_3)_2.CH.CH_2J$. Siedep.: 120,0° (cor); spec. Gew. = 1,6401 bei 0°; = 1,6081 bei 19,5° (LINNEMANN, *A.* 160, 240; 192, 69). — Siedep.: 119,4—1 bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6056 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203,

Secundäres $C_2H_5.CH(CH_3)J$. — *Bildung.* Aus Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ und H (LUYNES, *Bl.* 2, 3); aus Aethylchloräther $C_2H_3Cl(C_2H_5)OC_2H_5$ und HJ bei 140° (LIEBEN, *A.* 150, 96); aus Normalbutylen und HJ (WÜRTZ, *A.* 152, 23).

Siedep.: 117—118° (LUYNES), 119—120° (LIEBEN); spec. Gew. = 1,6263 bei = 1,5952 bei 20°; = 1,5787 bei 30° (gegen Wasser von 0°) (LIEBEN); 1,632 bei 0°; = 1, bei 20° (LUYNES).

Tertiäres $(CH_3)_3.CJ$. Siedet nicht unzersetzt bei 98—99°. Zerfällt leicht (d Silberoxyd, Kali, Erhitzen mit Zink und Wasser) in HJ und Isobutylen (BUTLEROW *Z.* 1867, 362). — Mit ZnO in Berührung entsteht Isotributylen $C_{12}H_{24}$. — Setzt sich Wasser schon in der Kälte um in HJ und Trimethylcarbinol $C_4H_9(OH)$.

5. Amyljodide $C_5H_{11}J$.

Primäre. 1. Normales $CH_3(CH_2)_3.CH_2J$. Siedep.: 155,4° bei 739,3 mm (cor.); s Gew. = 1,5435 bei 0°; = 1,5174 bei 20°; = 1,4961 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159,

2. Isoamyljodid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J$. Siedep.: 148,2° (cor.); spec. Gew. = 1, bei 0°; = 1,4387 bei 22,3° (KOPP, *A.* 95, 345); 1,5087 bei 15,8° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 1,4734 bei 20° (HAGEN, *P.* 123, 595).

3. Actives Amyljodür $CH_3CH(C_2H_5).CH_2J$ (?). Siedep.: 144—145°; spec. G = 1,54 bei 15° (LEBEL, *Bl.* 25, 545).

Secundäre. 1. Methylpropylcarbinoljodür $CH_3.CH(C_3H_7).J$. Siedep.: 144 145°; spec. Gew. = 1,539 bei 0° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 318); = 1,5219 bei (WÜRTZ, *A.* 148, 132).

2. Methylisopropylcarbinoljodür $CH_3.CH(C_3H_7)J$. — *Bildung.* Aus Isopro äthylen C_5H_{10} und HJ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 199; *A.* 190, 356). — Siedep.: 137 139°. Geht beim Behandeln mit Bleioxyd und Wasser in Dimethyläthylcarbinol über.

3. Diäthylcarbinoljodür $(C_2H_5)_2CH.J$. Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 1, bei 0°; = 1,501 bei 20° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 317).

Tertiäres. Dimethylcarbinoljodür $(CH_3)_2(C_2H_5)J$. *Bildung.* Aus Dimeth äthylcarbinol und HJ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 156; *A.* 190, 337); beim Erwärmen Methylisopropylcarbinoljodür mit HJ (WINOGRADOW, *A.* 191, 131).

Siedep.: 127—128° bei 737,8 mm; spec. Gew. = 1,524 bei 0°; = 1,497 bei (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexyljodide $C_6H_{13}J$.

Normales $CH_3(CH_2)_4.CH_2J$. — *Darstellung.* Aus normalem Hexylalkohol und H Siedep.: 179,5°; spec. Gew. = 1,4115 bei 17,5 (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, Siedep.: 181,4° (cor.) bei 746,8 mm; spec. Gew. = 1,4607 bei 0°; = 1,4363 bei 20° (LI JANECEK, *A.* 187, 138). — Hexylalkohol (aus Petroleumhexan) gab ein Jodür, welches 172—175° siedete und ein spec. Gew. = 1,431 bei 19° hatte (PELOUZE, CAHOURS 1863, 526).

Secundäre. 1. $CH_3.(CH_2)_3.CHJ.CH_3$. — *Bildung.* Aus Mannit oder Dulcit (WA KLYN, ERLENMEYER, *J.* 1861, 731; 1862, 480) und HJ; — aus Hexylen (gebildet d Zerlegen von zweifach-jodwasserstoffsaurem Diallyl mit Natrium) und HJ (W *A.* 132, 306); — aus Diallyloxyd $(C_3H_5)_2O$ (Siedep.: 93°) und HJ bei 100° (JE *J.* 1870, 449).

Darstellung. Man destillirt 24 g Mannit mit 300 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 1 im raschen Kohlensäurestrome (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 130). — Man übergießt 9 mit Jod 86 ccm Wasser, fügt allmählich 20 Thle. weißen Phosphor und dann noch 10 g r Phosphor hinzu, verdrängt die Luft durch CO_2, erwärmt gelinde und trägt abwechselnd 50 Mannit und 10 Thle. rothen Phosphor hinzu. Der Phosphor muss stets im Ueberschuss halten werden. Zuletzt wird im CO_2-Strome abdestillirt. — Die übergehende Jodwasser säure gießt man von Zeit zu Zeit in die Retorte zurück (HECHT, *A.* 165, 148).

Siedep.: 167° (i. D.) bei 721,3 mm; spec. Gew. = 1,4526 bei 0° (HECHT). — G beim Erhitzen mit Chlorjod auf 240° Perchlorbenzol C_6Cl_6, neben CCl_4, C_2Cl_6 und C

·. *B.* 9, 1085). — Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Buttersäure HECHT, *B.* 11, 1421). — Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit 45 Thln. Wasser ecundären Hexylalkohol und etwas Hexylen (NIEDERIST, *B.* 196, 351).

lethylpseudobutylcarbinoljodür $(CH_3)_3C.CH(CH_3)J$. — *Bildung.* Aus ıalkohol mit PJ_3 (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

ep.: 140—144°; spec. Gew. = 1,4739 bei 0°; = 1,4420 bei 25°. Zerfällt bei illation mit Wasser zum Theil in HJ und Hexylen C_6H_{12} (Siedep.: 70°).

ethylpropylcarbinol $C_2H_5.CH(C_3H_7)J$. — *Bildung.* Aus Aethylpropylcar- l HJ (OECHSNER, *Bl.* 25, 9). — Siedep.: 164—166°.

Hexyljodid aus Dichloräther (resp. Diäthyläthyläther $C_2H_3(C_2H_5)_2.OC_2H_5$ etc.) i 100° bei 70 mm (LIEBEN, *A.* 178, 18).

Hexylen aus Fuselöl verbindet sich mit HJ zu einem Hexyljodid, das gegen et (WÜRTZ, *A.* 128, 228).

täre. 1. Dimethylpropylcarbinoljodid $(CH_3)_2.C(C_3H_7)J$. — *Bildung.* ethylpropylcarbinol oder Dimethyläthyläthylen $(CH_3)_2.C:CH(C_2H_5)$ und HJ (JA- . 195, 254). — Siedep.: 142°.

imethylisopropylcarbinoljodür $(CH_3)_2.C(C_3H_7)J$. — *Bildung.* Aus Tetra- hylen und HJ (PAWLOW, *Ж.* 10, 288; *A.* 196, 125). — Erstarrt in der Kälte ısch. Spec. Gew. = 1,3939 bei 0°; = 1,3725 bei 19°.

tyljodide $C_7H_{15}J$.

males $CH_3(CH_2)_5.CH_2J$. — 1. Aus Önanthylalkohol (CROSS, *A.* 189, 4). — *Dar-* s. JOURDAN, *A.* 200, 104.

ep.: 201° bei 754,8 mm. Spec. Gew. = 1,346 bei 16° (C.)

› Aus Heptylalkohol [aus dem Heptan (Siedep.: 98°) des Steinöles].

ep.: 190° (SCHORLEMMER, *A.* 127, 316).

ındäre. 1. Dipropylcarbinoljodür $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CHJ$. — *Bildung.* Aus carbinol (aus Butyron dargestellt) mit HJ (FRIEDEL, *J.* 1869, 514). — Siedep.: 185°.

lethylisoamylcarbinoljodür $CH_3.CH(C_5H_{11})J$. — Siedet nicht unzersetzt bei ;° (ROHN, *A.* 190, 313).

as Heptylen (aus Petroleumheptan) verbindet sich mit HJ zu einem bei 170° ı Jodür (SCHORLEMMER, *A.* 127, 318).

täres. Dimethylpseudobutylcarbinoljodür $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2J$. — *Bil-* Aus Pentamethyläthol und HJ (BUTLEROW, *A.* 177, 184). — Camphorähnliche Schmelzp.: 140—142°. Giebt mit alkoholischem Kali Heptylen.

yljodide $C_8H_{17}J$.

males $CH_3.(CH_2)_6.CH_2J$. — *Darstellung.* Aus Normaloctylalkohol und HJ (MÖS- *A.* 185, 55).

ep.: 220—222°. Spec. Gew. = 1,338 bei 16° (ZINCKE, *A.* 152, 5).

ındäre. 1. Methylhexylcarbinoljodür $CH_3.CH(C_6H_{13})J$. — Siedep.: 210°. w. = 1,310 bei 16° (BOUIS, *J.* 1855, 326).

us Caprylen C_8H_{16} und HJ. — Siedet bei 120° im Vacuum. Spec. Gew. = 1,33 LERMONT, *Z.* 1868, 492).

täres. Isodibutoljodür $(CH_3)_3.C.CH_2.C(CH_3)_2J$. Aus Diisobutylen und HJ ow, *A.* 189, 52).

yljodid $C_{16}H_{33}J$ bildet blättrige Krystalle, die bei 22° schmelzen (FRIDAU, *A.* 83, 22).

ricyljodid $C_{30}H_{61}J$. Blättchen, Schmelzp.: 69,5° (PIEVERLING, *A.* 189, 347).

4. Fluoride.

hylfluorid CH_3Fl. Gas, das beim Erwärmen von $CH_3.K.SO_4$ mit KFl entweicht. Glas nicht an; 100 Vol. Wasser lösen bei 15° 166 Vol. CH_3Fl (DUMAS, PELI- 15. 59).

hylfluorid C_2H_5Fl. Gas. Entsteht beim Erwärmen von $C_2H_5.K.SO_4$ mit KFl.HFl *A.* 92, 247).

5. Cyanide (s. Säurenitrile).

Cyanoform $CH(CN)_3$. (FAIRLEY, *A. Spl.* 3. 373; PFANKUCH, *J. pr.* [2], 4,
Bildung. Aus $CHCl_3$, KCy und Alkohol bei 130°. — Kleine Nadeln,
HCl in NH_3 und die dreibasische Methintricarbonsäure $CH(CO_2H)_3$.
$2CH(CN)_3.3HgJ_2$ entsteht beim Erhitzen von CHJ_3 mit $HgCy_2$ und Alkoh
und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit $(NH_4)_2S$ wird daraus CH(C
gebildet, das in zerfliefslichen Würfeln krystallisirt.
CLAUS (*B.* 9, 225) vermochte diese Körper nicht zu erhalten.

6. Ueberchlorsäureäther.

Ueberchlorsäureäthyläther $C_2H_5.ClO_4$. — *Darstellung.* Durch Destillation
perchlorat mit ätherschwefelsaurem Baryum. — Oel, zersetzt sich im trockne
schon beim Uebergiefsen, aus einem Gefäfs in ein anderes, mit heftiger Explo
einer Schicht Wasser lässt es sich destilliren und siedet dann bei 74° (ROSCOE,

7. Salpetersäureäther.

Da freie Salpetersäure auf die Alkohole oxydirend einwirkt, so können di
äther nur unter gewissen Bedingungen erhalten werden. CHAPMAN, SMITH, (Z
lassen die Alkohole in ein durch Eis gekühltes Gemisch von 1 Vol. HNO_3
= 1,36) und 3 Vol. concentrirte H_2SO_4 eintropfen. CHAMPION (*J.* 1874, 315
die Aetherschwefelsäuren mit einem Gemenge von 1 Thl. HNO_3 und 2—3
— Ueber den Siedepunkt erhitzt, zersetzen sich die Salpeteräther unter Explo
Verhalten salpetersaurer Aether: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 431.

1. Salpetersäuremethyläther $CH_3.NO_3$.
Darstellung. 200 ccm reiner Holzgeist werden mit 40 g salpetersaurem H
150 ccm reiner Salpetersäure (1,31) bis auf $^1/_3$ abdestillirt. Zum Rückstande
170 ccm CH_4O und 130 ccm HNO_3, destillirt wieder ab und giebt endlich n
CH_4O, 110 ccm HNO_3 und 10 g salpetersauren Harnstoff zum Rückstande und
LEA, *J.* 1862, 387).

Bei 66° siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,182 bei 20° (DUMAS, PELIGOT,
Bildet mit festem Kali Methyläther $(CH_3)_2O$ (BERTHELOT, *A.* 113. 80). Sa
Methyläther wird in der Farbenindustrie anstatt des Jodmethyls benutzt. E
durch Erhitzen und durch Schlag. Mit dem 2- bis 3fachen Gewicht Holzgeis
explodirt er nicht.

2. Salpetersäureäthyläther (Salpeteräther) $C_2H_5.NO_3$.
Darstellung. 400 g reine HNO_3 (spec. Gew. = 1,40, und vorher mit $^1/_1$
wichtes an salpetersaurem Harnstoff aufgekocht) werden mit 300 g absolutem
100 g salpetersaurem Harnstoff zur Hälfte abdestillirt. Man lässt dann ein G
400 g HNO_3 und 300 g Alkohol in dem Mafse in die Retorte tropfen, als der Inh
lirt (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 220. — Vgl. BERTONI, *J.* 1876, 333).

Flüssig, siedet bei 86,3° bei 728,4 mm. Spec. Gew. = 1,1322 bei 0°;
bei 15,5° (KOPP, *A.* 98, 367). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäur
Hydroxylamin und andere Basen (LOSSEN). Schwefelwasserstoff bildet Merca
$NO_3 + 5H_2S = C_2H_5.SH + NH_3 + 3H_2O + S_4$ (E. Kopp, *A.* 64, 320).
Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Calcium mit Salpeter en
freier Salpeteräther, sondern eine Verbindung desselben mit Aldehyd.

3. Salpetersäureisopropyläther $C_3H_7.NO_3$. Siedep.: 101—102°; spec. Ge
bei 0° (SILVA, *A.* 154, 256).

4. Salpetersäureisobutyläther $C_4H_9.NO_3$. Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,
(CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433).

5. Salpetersäureisoamyläther $C_5H_{11}NO_3$. Siedep.: 147—148°; spec. Ge
bei 7,5° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 174). Siedep.: 130° (WÜRTZ, *A.* 93, 120

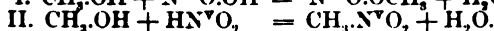
6. Salpetersäurecetyläther $C_{16}H_{33}.NO_3$. Oelige Flüssigkeit; erstarrt be
spec. Gew. = 0,91 (CHAMPION, *Z.* 1871, 469).

8. Salpetrigsäureäther und Nitrocarbüre $C_nH_{2n+1}NO_2$.

Die Vereinigung der salpetrigen Säure mit Alkoholen, nach der Gleichung $C_nH_{2n+1}.OH$ HNO$_2$ = $C_nH_{2n+1}NO_2 + H_2O$, kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder lagert sich NO$_2$-Gruppe vermittelst des Sauerstoffes oder vermittelst des Stickstoffes an Alkyl C_nH_{2n+1}.



$$\text{I. } CH_3.OH + N^{III}O.OH = N^{III}O.OCH_3 + H_2O$$



$$\text{II. } CH_3.OH + HN^{V}O_3 = CH_3.N^{V}O_2 + H_2O.$$

Verbindungen der ersteren Art sind die wahren Salpetrigsäureäther. Sie ent-n ausschliefslich bei der Einwirkung von freier salpetriger Säure auf Alkohole. Es leicht flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten, die sich nicht mit Alkalien ver-n, sondern von ihnen verseift werden, und welche bei Reduktionen (z. B. mit Zinn Salzsäure) allen Stickstoff in der Form von NH_3 oder Hydroxylamin ausgeben. Ver-a der salpetrigsauren Aether: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 172.

Diejenigen Verbindungen, in welchen der Stickstoff der NO$_2$-Gruppe am Alkyl t, — die Nitrocarbüre — werden bei der Wechselwirkung von Silbernitrit und Al-düren erhalten. Dabei ist aber die Natur des Jodürs von wesentlichem Einflusse den Verlauf der Reaktion. Jodmethyl und $AgNO_2$ liefern ausschliefslich Nitro-m; mit Jodäthyl entsteht aufser Nitroäthan auch noch Salpetrigsäureäthyläther, dasselbe findet bei den nächsten Homologen des Jodäthyls statt. Tertiäres Jod-l giebt aber wesentlich Salpetrigsäureäther und nur sehr wenig Nitrobutan. Eine ung des Jodürs in C_nH_{2n} und HJ bei diesen Reaktionen anzunehmen, sowie eine f folgende Anlagerung von HNO_2 an C_nH_{2n} (TSCHERNIAK, *A.* 180, 157), ist un-scheinlich. Dann dürfte nämlich aus Jodpropyl (und $AgNO_2$) nur Isopropylnitrit hen, weil bei der Addition von Säuren an die Homologen des Aethylens stets Aether ecundären (oder tertiären) Alkoholen resultiren. Im vorliegenden Falle erhält man Propylnitrit und Nitropropan (MEYER, FORSTER, *B.* 9, 529).

Die Nitrocarbüre sind Flüssigkeiten mit bedeutend höherem (um 80—90°) Siedepunkte, die isomeren Nitrite. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure bleibt der Stickstoff dem Kohlenstoff verbunden, und es entstehen daher Alkoholbasen.



$$CH_3.NO_2 + H_6 = CH_3.NH_2 + 2H_2O$$

Nitromethan Methylamin.

Die Nitrogruppe verhält sich in den Nitrocarbüren wie ein stark saures Radikal, so der neben ihr befindliche Wasserstoff leicht durch Metalle — aber auch durch Haloïde rtreten werden kann. Merkwürdigerweise kann aber nie mehr als ein Atom Wasser-auf einmal ersetzt werden. Besonders leicht erfolgt die Vertretung durch Natrium-alat, weil die entstehenden Natriumsalze in Alkohol wenig löslich sind und daher t ausfallen.



$$CH_3.CH_2(NO_2) + NaOH = CH_3.CH.Na(NO_2) + H_2O.$$



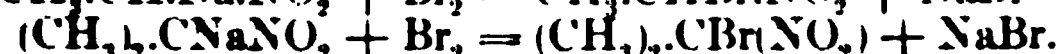
$$CH_3NO_2 + NaOH = CH_2Na.NO_2 + H_2O.$$

Primäre $R.CH_2(NO_2)$ und secundäre $RR_1CH(NO_2)$ Nitrocarbüre enthalten ver-bren Wasserstoff. In den tertiären Nitrocarbüren $R_3.C(NO_2)$ enthält aber der mit Nitrogruppe verbundene Kohlenstoff keinen Wasserstoff und diese Körper sind daher ment, unlöslich in Alkalien und nicht mit Basen verbindbar.

Durch Behandeln der Alkalisalze mit Chlor oder Brom treten Haloïde an die Stelle Metalls, und es entstehen neue Substitutionsprodukte der Nitrocarbüre.

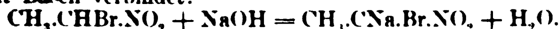


$$CH_3.CH.Na.NO_2 + Br_2 = CH_3.CHBr.NO_2 + NaBr$$



$$(CH_3)_2.CNaNO_2 + Br_2 = (CH_3)_2.CBr(NO_2) + NaBr.$$

as einem secundären Nitrocarbür entsteht auf diese Weise ein indifferenter r. Das Substitutionsprodukt des primären Nitrocarbürs ist aber eine starke Säure, h leicht mit Basen verbindet:



$$CH_3.CHBr.NO_2 + NaOH = CH_3.CNa.Br.NO_2 + H_2O.$$

us dem Metallsalze können durch Chlor und Brom abermals neue Derivate $Br_2.NO_2$ u. s. w.) dargestellt werden.

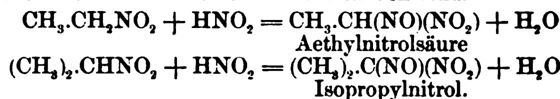
in primäres Nitrocarbür liefert demnach, bei abwechselndem Behandeln mit Brom alilauge, zwei Bromnitroderivate, von denen das Monobromderivat saure Eigen-n besitzt, das Dibromderivat aber indifferent ist. Ein secundäres Nitro-r liefert nur ein indifferentes Monobromderivat. Tertiäre Nitrocarbüre geben upt kein Bromderivat.

im Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140° zerfallen die primären Nitro-re glatt in Hydroxylamin und eine Fettsäure, während die secundären Nitro-re hierbei verharzen (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 163).



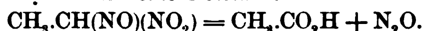
$$CH_3.CH_2(NO_2) + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3O.$$

Salpetrige Säure wirkt, in statu nascendi, ein zweites Mal auf primäre und s däre Nitrocarbüre ein und erzeugt Nitroso- oder Nitrolderivate. Dieselben l wiederum entweder den Charakter einer Säure oder sind indifferent, je nachdem si einem primären oder secundären Nitrocarbür entstanden sind.



$$CH_3.CH_2NO_2 + HNO_2 = CH_3.CH(NO)(NO_2) + H_2O$$
Aethylnitrolsäure
$$(CH_3)_2.CHNO_2 + HNO_2 = (CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + H_2O$$
Isopropylnitrol.

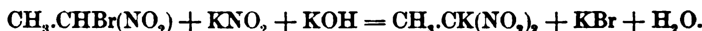
Die Nitrolsäuren bilden sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylami Dibromnitrocarbüre. $CH_3.CBr_2(NO_2) + NH_3O = CH_3.CH(NO)(NO_2) + 2HBr$. Nitrolsäuren sind meist fest und lösen sich in Alkalien mit rother Farbe (cha ristische Reaktion). Ihre Salze sind wenig beständig. Concentrirte Schwefelsäure z die Nitrolsäuren in Stickoxydul und eine Fettsäure.



$$CH_3.CH(NO)(NO_2) = CH_3.CO_2H + N_2O.$$

Die Nitrole $R_2.C(NO)(NO_2)$ sind ebenfalls fest; beim Erhitzen schmelzen si einer blauen Flüssigkeit (charakteristisch).

Lässt man nicht freie salpetrige Säure auf die Nitrocarbüre einwirken, sonder handelt man Bromnitrocarbüre mit Kaliumnitrit und Kalilauge, so resultiren Din carbüre



$$CH_3.CHBr(NO_2) + KNO_2 + KOH = CH_3.CK(NO_2)_2 + KBr + H_2O.$$

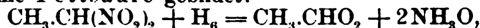
Dieselben Körper entstehen durch Oxydation der Nitrolkörper mit CrO_3, in saurer Lösung:



$$(CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + O = (CH_3)_2.C(NO_2)_2$$

und durch Oxydation von Ketonen $(C_nH_{2n+1})_2CO$ mit Salpetersäure. Diäthyl $(C_2H_5)_2CO$ giebt hierbei Dinitroäthan $C_2H_4(NO_2)_2$, Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$ Dinitropropan $C_3H_6(NO_2)_2$ u. s. f. Natürlich hat ein Dinitrocarbür $R.CH(NO_2)_2$ saure Eigenschaften, während ein Dinitroderivat, das keinen Wasserstoff neben den gruppen enthält, z. B. $(CH_3)_2.C(NO_2)_2$, ein indifferenter Körper ist.

Bei der Reduktion eines sauren Dinitrocarbürs (mit Zinn und Salzsäure) w Hydroxylamin und eine Fettsäure gebildet:



$$CH_3.CH(NO_2)_2 + H_6 = CH_3.CHO_2 + 2NH_3O,$$

während ein neutrales Dinitrocarbür hierbei Hydroxylamin und ein Keton liefert



$$(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + H_8 = (CH_3)_2CO + 2NH_3O + H_2O.$$

Diagnose der Alkohole. Das charakteristische Verhalten der Nitrocarbü stattet, durch einige leicht anzustellende Reaktionen, die nur wenig Material erfo die Constitution eines Alkohols festzustellen. Man destillirt das Jodür des Al über Silbernitrit und versetzt das Destillat mit Kaliumnitrit und Kalilauge. Trit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Rothfärbung ein, so stammte das von einem primären Alkohol ab. Tritt Blaufärbung ein, so hat man das Jodür secundären Alkohols vor sich. Das Ausbleiben irgend einer Färbung deutet tertiären Alkohol an. Zum Versuch genügen $^1/_3$—1 g Jodür (MEYER, LOCHER, *A.* 18(

Diese Reaktionen gelingen, bei primären Alkoholen, noch beim Octylalkohol KNECHT, *B.* 12, 622); bei secundären Alkoholen hören sie aber mit dem Gliede C auf. Das secundäre Hexyljodür giebt bereits keine Farbenreaktion mehr (M *A.* 180, 143).

1. Salpetrigsäuremethyläther. Gas, siedet bei —12°.

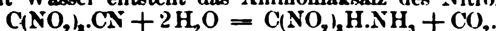
Nitromethan $CH_3.NO_2$ (Nitrocarbol). — *Bildung.* Aus CH_3J und $AgNO_2$, kein isomeres salpetrigsaures Methyl entsteht (V. MEYER, *A.* 171, 32); durch Koche chloressigsaurem Kalium mit Kaliumnitrit (PREIBISCH, *J. pr.* [2] 8, 316).

Oel, sinkt in Wasser unter; Siedep.: 101°. Giebt mit alkoholischem Aetznatron Niederschlag von $CH_2(NO_2)Na + C_2H_6O$. Die Verbindung verliert über Schwefe den Alkohol; ihre wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Der mit erhaltene gelbe Niederschlag explodirt, im trocknen Zustande, beim Reiben mit Heftigkeit. (Die homologe C_2H_5-Verbindung ist nicht explosiv.) Mit rauchender Sch säure erhitzt, zerfällt Nitromethan in CO und Hydroxylamin. $2CH_3NO_2 + H_2S$ $2CO + NH_3O.H_2SO_4$.

Methazonsäure $C_2H_4N_2O_3$ (= $2CH_3NO_2 - H_2O$). Ihr Natriumsalz entsteht Erwärmen von Nitromethan mit alkoholischem Natron. Die freie Säure bildet beständige, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 58—60°. Explodirt be kerem Erhitzen (LECCO, *B.* 9, 705).

Methylnitrolsäure $CH_2(NO_2)(NO)$ entsteht, wie die Aethylnitrolsäure, aus Nitromethan, Kaliumnitrit und Schwefelsäure bei 0°. — In Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunkt: 64°. Zerfällt beim Erhitzen in N, NO_2 und Ameisensäure und beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in N_2O und Ameisensäure (TSCHERNIAK, *A.* 180, 166).

Nitroform $CH(NO_2)_3$ (SCHISCHKOW, *A.* 103, 364). — *Bildung.* Beim Kochen von Trinitroacetonitril mit Wasser entsteht das Ammoniaksalz des Nitroforms:



$$C(NO_2)_3.CN + 2H_2O = C(NO_2)_3H.NH_3 + CO_2.$$

Das freie Nitroform bildet weiße, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 15°. Starke Säure. Explodirt beim raschen Erhitzen. Mit Zinn und Salzsäure liefert es NH_3, $NH_2(OH)$, CNH und wenig N_2O (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 172).

Nitrokohlenstoff $C(NO_2)_4$ (SCHISCHKOW, *A.* 119, 248). — *Bildung.* Durch Lösen von Nitroform in einem erhitzten Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. — Weiße, bei 13° schmelzende Krystalle, die bei 126° unzersetzt sieden. Unlöslich in Wasser; nicht entzündlich.

Chlornitromethan $CH_2(NO_2)Cl$. — *Bildung.* Aus Natriumnitromethan und Chlorwasser. — Oel. Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,466 bei 15°. Löslich in 20 Theilen H_2O, leicht löslich in Kalilauge (TSCHERNIAK, *B.* 8, 608).

Dichlordinitromethan $C(NO_2)_2Cl_2$. — *Bildung.* Durch Destillation von Naphtalinchlorid $C_{10}H_8Cl_4$ mit concentrirter HNO_3. — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen Dämpfe die Augen reizen. Siedep.: über 100°, spec. Gew. = 1,685 bei 15° (MARIGNAC, *A.* 38, 16).

Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$. — *Bildung.* Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* 66, 241); bei der Destillation von Weingeist mit Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure (KEKULÉ, *A.* 101, 212) oder von Chloral mit concentrirter Salpetersäure (KEKULÉ, *A.* 106, 144).

Darstellung. 45 Theile frischer Chlorkalk mit Wasser zum Brei angerührt, werden mit einer 30° warmen, gesättigten Lösung von 4,5 Theilen Pikrinsäure vermischt. Sobald die heftige Reaktion vorüber ist, destillirt man das Chlorpikrin ab (HOFMANN, *A.* 139, 111).

Flüssig, Siedep.: 112,8° bei 743 mm (COSSA, *J.* 1872, 298); 111,91° (cor.); spec. Gew. = 1,69225 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE (*Soc.* 37, 198). Vol. Alkohol [von 80,5 %] löst 3,7 Vol. Chlorpikrin (COSSA). Besitzt einen heftigen, zu Thränen reizenden Geruch. Giebt mit Eisen und Essigsäure Methylamin (GEISSE, *A.* 109, 282). Giebt mit KCy: $C(NO_2)ClCy_2$. Verhalten gegen Kaliumbisulfit: GEISSE (l. c.).

Bromnitromethan $CH_2(NO_2)Br$. — *Bildung.* Aus Natriumnitromethan und Brom. — In Wasser unlösliche Flüssigkeit, von heftigem Geruche (wie Chlorpikrin). Siedep.: 143—144°. In Wasser unlöslich. Starke Säure (TSCHERNIAK, *A.* 180, 128). Das Kalisalz liefert mit Brom (neben in Natron unlöslichem Brompikrin):

Dibromnitromethan $CH(NO_2)Br_2$. Aeußerst stechend riechendes Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 155—160°. Destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt. Löslich in Natronlauge (TSCHERNIAK, *A.* 180, 130).

Brompikrin $C(NO_2).Br_3$. — *Bildung.* Aus Pikrinsäure und Bromkalk (STENHOUSE, *A.* 91, 307; GROVES, BOLAS, *A.* 155, 253). Aus Nitromethan mit Brom und Kalilauge (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 122).

Darstellung. 4 Theile CaO werden mit 50 Theilen H_2O übergossen, nach dem Erkalten, 6 Thle. Br allmählich zugesetzt und hierauf noch 1 Theil Pikrinsäure. Das Gemenge wird rasch destillirt (G., B.).

Prismatische Krystalle von heftigem Geruche, die bei 10,25° schmelzen und im Vacuum unzersetzt sieden. Spec. Gew. = 2,811 bei 12,5° (B., G.). Giebt mit Brom: CBr_4.

Bromnitroform $C(NO_2)_3Br$. — *Bildung.* Aus Nitroform und Brom im Sonnenlicht (SCHISCHKOW, *A.* 119, 247). — Nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Wird unter 12° fest, zersetzt sich bei 140°; spec. Gew. = 2,8.

Chlordibromnitromethan $CCl(NO_2)Br_2$. — *Bildung.* Durch Lösen von $CH_2(NO_2)Cl$ in Kali und Versetzen mit Brom. — Nur im Wasserdampfe zu verflüchtigendes Oel; spec. Gew. = 2,421 bei 15°; in Kali unlöslich (TSCHERNIAK, *B.* 8, 610).

Dicyanchlornitromethan $C_3ClN_3O_2 = C(CN)_2Cl(NO_2)$. — *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlorpikrin mit KCy und Alkohol (BASSETT, *Z.* 1866, 590). — Wurde nicht rein erhalten. Beim Versetzen mit Silberlösung fällt die Verbindung $3C_3ClN_3O_2.4AgNO_3$ als orangefarbenes Pulver nieder. — $C_3ClN_3O_2.3PbO$.

1. Salpetrigsäureäthyläther $C_2H_5.ONO$. — *Bildung.* Aus Alkohol und HNO_3 oder N_2O_3.

Darstellung. Das officinelle Präparat (Spiritus aetheris nitrosi, Spir. nitri dulcis, al Geschmackscorrigens verwendet) wird durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet. Es ist von wechselndem Gehalte. Auch durch Destillation von Alkohol mit Kupfer und Sal petersäure (E. KOPP) wird kaum ein reineres Produkt gewonnen; am besten übergiefst man 500 g KNO_2 mit 1 Liter Alkohol (45 %) und fügt zu der durch Eis gekühlten Masse all mählich ein Gemenge von 500 g H_2SO_4, 500 g H_2O und 500 g Alkohol (FELDHAUS, *A.* 126, 7

Bei 17° siedende Flüssigkeit (MOHR, *J.* 1854, 561; BROWN, *J.* 1856, 575). Spec. Ge $= 0,900$ bei 15,5° (B.). Wird durch H_2S zersetzt nach der Gleichung: $C_2H_5ONO +$ $3H_2S = NH_3 + C_2H_6O + H_2O + 3S$ (E. KOPP, *A.* 64, 321). Salpetrigäther bildet m aromatischen Amidoderivaten Diazoverbindungen.

Nitroäthan $CH_3.CH_2.NO_2$ (V. MEYER, *A.* 171, 1; 175, 88). — *Bildung.* Bei Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrit entstehen Aethylnitrit und Nitroäthan in gleicher Menge. — Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von äthylschwef saurem Kalium mit Natriumnitrit entsteht wenig Nitroäthan, neben Aethylnitrit u Aldehyd (LAUTERBACH, *B.* 11, 1225).

Brennbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 113—114° bei 737,1 mm; sp Gew. $= 1,0583$ bei 13°. Verhält sich wie eine schwache Säure, giebt mit alkoholisch Natron (aber nicht mit Kali) einen Niederschlag von $C_2H_4(NO_2)Na$, aus dem d doppelte Umsetzung andere Salze dargestellt werden können, z. B. mit Sublimatlös das schön krystallisirende $C_2H_4(NO_2)HgCl$. Eisenchlorid erzeugt eine blutrothe Färb Das Natriumsalz ist im Wasser äufserst löslich, aber sehr schwer in Alkohol (charakt ristische Reaktion). Es kann mit viel Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. I sich auf 100° erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von NH_3, HNO_2, ... Beim starken hitzen explodirt es. — Mit Eisen und Essigsäure geht das Nitroäthan in Aethylamin ü $C_2H_5.NO_2 + 6H = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O$. Mit concentrirter HCl auf 140° erhitzt zerf es glatt in Essigsäure und Hydroxylamin (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 163). Rauche Schwefelsäure wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft ein und bildet Aethylendisulfo säure $C_2H_4(SO_3H)_2$. Phosphorige Säure erzeugt bei 100° Essigsäure und Ammo (GEUTHER).

Aethylnitrolsäure $CH_3.CH(NO_2)(NO)$. — *Bildung.* Aus Dibromnitroäthan u Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur; aus Natriumnitroäthan und salpetriger Sä $CH_3.CH(NO_2)Na + HNO_2 = CH_3.CH(NO_2)(NO) + H_2O$ (MEYER, *A.* 175, 98). Aet nitrolsäure entsteht nicht durch Behandeln von Nitroäthan mit salpetriger Säure, au nicht wenn mit H_2SO_4 versetztes Nitroäthan zu KNO_2 gegossen wird.

Darstellung. Nitroäthan wird in der äquivalenten Menge starker Kalilauge unter kühlung gelöst, etwas mehr als 1 Aequivalent KNO_2 hinzugefügt und allmählich H_2SO_4 gossen, bis die Rothfärbung verschwunden ist. Man schüttelt wiederholt mit Aether aus verdunstet den Aether bei gewöhnlicher Temperatur.

Lichtgelbe, glänzende, zolllange, orthorombische Krystalle (aus Wasser oder aus Aeth Schmeckt stark süfs, reagirt sauer; schmilzt bei 81—82° unter voller Zersetzung. fällt beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, in Essigsäure, Untersalpe säure und Stickstoff: $2CH_3.CH(NO_2)(NO) = 2CH_3.CO_2H + NO_2 + N_2$. — PCl_5 ist in Kälte ohne Wirkung. Zinn und Salzsäure bilden Hydroxylamin und Essigsäure (MEY LOCHER, *A.* 180, 170). Natriumamalgam liefert Essigsäure, Ammoniak und Salpe säure. Aethylnitrolsäure, mit überschüssiger concentrirter H_2SO_4 übergossen, zerfällt Stickoxydul und Essigsäure (charakteristisch): $CH_3.CH(NO_2)(NO) = CH_3.CO_2H +$ N Aethylnitrolsäure zersetzt sich nur wenig beim Kochen mit Wasser. Mit Alkalien f sie sich roth. Ihre Salze sind meist unbeständig.

Bromnitroäthan $CH_3.CH(NO_2)Br$. — *Darstellung.* Nitroäthan wird mit der ä valenten Menge Kalilauge versetzt und allmählich in 2 Atome Brom gegossen (TSCHERNIAK, 180, 126). Freies Nitroäthan reagirt nicht mit Brom. — In Wasser unlösliche, bei bis 147° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Riecht wie Chlorpikrin. Schwache Säure; Salze zersetzen sich schon in der Kälte unter Bildung von Brommetall.

Dibromnitroäthan $CH_3.C(NO_2)Br_2$. — *Bildung.* Nitroäthan wird mit 4 Ato Brom vermischt und allmählich Kalilauge hinzugefügt, bis zur Entfärbung. Die kali Lösung mit Brom versetzt, giebt noch etwas Dibromnitroäthan (V. MEYER, *B.* 7, 13 Aethylnitrolsäure wird mit Kali und Brom behandelt: $CH_3.CH(NO_2)(NO) + 4Br = C$ $C(NO_2)Br_2 + 2HBr + NOBr$. Giefst man Brom (2 At.) in Kaliumnitroäthan, so entst nicht reines Bromnitroäthan, sondern man erhält einen Niederschlag von Nitro-, Bro nitro- und Dibromnitroäthan, weil das zunächst gebildete Bromnitroäthan — als stärk Säure — das Nitroäthan aus der Kaliumverbindung abscheidet. Es entsteht d $C_2H_4(NO_2)K + C_2H_4Br(NO_2) = C_2H_5(NO_2) + C_2H_3KBr(NO_2)$, und Letzteres wirkt so

und Brom: $C_2H_3KBr(NO_2) + Br_2 = C_2H_3(NO_2)Br_2 + KBr$ (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 114).

In Wasser unlösliche, bei 165° siedende Flüssigkeit. Indifferent. Löst sich nicht in Kali (Unterschied von Monobromnitroäthan).

Dinitroäthan $CH_3.CH(NO_2)_2$ (TER MEER, *A.* 181, 1). — *Bildung.* Bromnitroäthan oder Dibromnitroäthan mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali vermischt, giebt einen Niederschlag von Dinitroäthankalium. $C_2H_4Br(NO_2) + KNO_2 + KHO = C_2H_3(NO_2)_2K + KBr + H_2O$. — Beim Behandeln von Propion $(C_2H_5)_2CO$ mit concentrirter Salpetersäure (CHANCEL, *Bl.* 31, 504).

In Wasser etwas lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 185—186° (cor.); spec. Gew. = 1,3503 bei 23,5°. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak, Essigsäure und wenig Aldehyd.



I. $CH_3.CH(NO_2)_2 + 8H = CH_3.COH + 2NH_2(OH) + H_2O$ und



II. $CH_3.CHO + NH_2(OH) = CH_3.CO_2H + NH_3$.

Dinitroäthan ist eine starke Säure. Das Kaliumsalz $CH_3.C(NO_2)_2K$ bildet gelbe monokline Krystalle, die in kaltem Wasser oder Alkohol ziemlich schwer löslich sind; explodirt heftig durch Schlag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert das K-Salz ... bei 149—150° schmelzende Nadeln ($CH_3.CH\langle{N \atop N}\rangle O$?). — $CH_3.C(NO_2)_2.Ag$. Kleine, gelbe Blättchen; schwer löslich in Wasser.

Chlordinitroäthan $C_2H_3Cl(NO_2)_2$ (?). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Salpetersäure auf 100° im Rohr (LAUTERBACH, *B.* 12, 677). — Flüssig.

Bromdinitroäthan $CH_3.CBr(NO_2)_2$. — *Bildung.* Aus Dinitroäthankalium und Brom (TER MEER).

Nur mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel; liefert mit alkoholischem Kali $C_2H_3(NO_2)_2K$ u. s. w.

3. Salpetrigsäurepropyläther C_3H_7ONO. — Siedep.: 43—46°; spec. Gew. = 0,935 bei 21° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Nitropropan $CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$ (MEYER, *A.* 171, 36). Mit Wasser nicht mischbares Oel. Siedep.: 125—127°. — $Na.C_3H_6NO_2$. Weißes Pulver.

Propylnitrolsäure $CH_3.CH_2.CH(NO_2)(NO)$ (MEYER, *A.* 175, 114). — *Bildung.* Aus Nitropropankalium, Kaliumnitrit und Schwefelsäure; aus salzsaurem Hydroxylamin und Dibromnitropropan (MEYER, LECCO, *B.* 9, 395). — Prismen, in Wasser und Aether leicht löslich. Schmelzp.: 60°. Bildet mit Alkalien eine rothe Lösung. Starke Säure, doch sind die Salze sehr unbeständig. Propylnitrolsäure schmeckt süfs, beifsend. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Propionsäure und Stickoxydul.

Bromnitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)Br$ entsteht, neben Dibromnitropropan, aus Nitropropan mit Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 116). — Bei 160—165° siedendes, in Kali lösliches Oel.

Dibromnitropropan $CH_3.CH_2.C(NO_2)Br_2$. In Kali unlösliches, bei 184—186° siedendes Oel (MEYER, TSCHERNIAK).

Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$ (TER MEER, *A.* 181, 19). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ durch Salpetersäure (CHANCEL, *Bl.* 31, 503). — *Darstellung.* Wie Dinitroäthan. — Bei 189° (cor.) siedendes Oel; spec. Gew. = 1,258 bei 22°. Starke, einbasische Säure. Zerfällt beim Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure und NO. Mit Reduktionsmitteln entstehen Propionsäure und Hydroxylamin. — Das Ammoniaksalz entwickelt beim Erhitzen reinen Stickstoff (CH.).

Salpetrigsäureisopropyläther $(CH_3)_2.CH.O.NO$ (SILVA, *A.* 154, 255). Bei 45° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,856 bei 0°.

Pseudonitropropan $(CH_3)_2.CH.NO_2$ (MEYER, *A.* 171, 39). Siedep.: 115—118°. Erhalten mit alkoholischem Aetznatron. Wird beim Erhitzen mit concentrirter HCl auf ... total zerstört.

Pseudopropylnitrol $(CH_3)_2.C(NO_2)(NO)$ (MEYER, *A.* 175, 120). — *Darstellung.* Pseudonitropropan wird mit KNO_2 versetzt und verdünnte H_2SO_4 zugesetzt, wobei die Flüssigkeit sich tiefblau färbt. — Monokline, in Wasser und Alkalien unlösliche Krystalle. Schmilzt bei 76° zur blauen Flüssigkeit. Auch die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist blau. Aether löst nur Spuren. Zersetzt sich schon bei der Schmelztemperatur; verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. Natriumamalgam wirkt nicht auf in Wasser ver-

theiltes, wohl aber auf in Alkohol gelöstes Pseudopropylnitrol ein, unter Abscheidun $NaNO_2$.

Brompseudonitropropan $(CH_3)_2.C(NO_2)Br$. — *Bildung.* Aus Pseudonitrop Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 112). — In Alkalien unlöslich von stechendem Geruch. Siedep.: 148—150°.

β-Dinitropropan $(CH_3)_2.C(NO_2)_2$. — *Bildung.* Durch Erhitzen von Pseudop nitrol auf 100°; durch Oxydation von Pseudopropylnitrol mit Chromsäure in essig Lösung (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 147). — Camphorartige Krystalle, die bei gewöhn Temperatur sublimiren, bei 53° schmelzen und bei 185,5° (cor.) unzersetzt siede Wasser sehr wenig löslich. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Aceton und Hydrox $(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + 8H = (CH_3)_2.CO + 2NH_3O + H_2O$.

4. Normales Nitrobutan $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2(NO_2)$. Siedep.: 151—152° (cor.) (Zi *B.* 10, 2083).

Dinitrobutan $C_3H_7.CH(NO_2)_2$. Nicht flüchtiges Oel. Die Salze sind nic plosiv (ZÜBLIN). — $K.C_4H_7(NO_2)_2$. Goldgelbe Blättchen oder Tafeln. — $Ag.C_4H_7($ Tiefgelbe Blätter (aus heifsem Wasser) mit blauviolettem Dichroismus.

Normalbutylnitrolsäure $C_3H_7.CH(NO_2)(NO)$. Oel.

Bromnitrobutan $C_3H_7.CHBr(NO_2)$. Siedep.: 180—181° (cor.).

Dibromnitrobutan $C_3H_7.CBr_2(NO_2)$. Siedep.: 203—204° (cor.)

Bromdinitrobutan $C_3H_7.CBr(NO_2)_2$. Nicht flüchtiges Oel.

Salpetrigsaures Isobutyl $(CH_3)_2CH.CH_2.ONO$. Siedep.: 67°; spec. Gew. = 0 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433).

Isonitrobutan $(CH_3)_2.CH.CH_2.NO_2$ (DEMOLE, *A.* 175, 142). Siedet bei 137—140° mit alkoholischem Aetznatron keinen Niederschlag.

Isobutylnitrolsäure $(CH_3)_2CH.CH(NO_2)(NO)$ ist ein Syrup, der sich mit A orangeroth färbt (DEMOLE).

Isodinitrobutan (ZÜBLIN, *B.* 10, 2087). Nicht flüchtiges Oel. Die Salze $K.C_4H_7($ — $Ag.C_4H_7(NO_2)_2 + {}^1/_2H_2O$ sind nicht explosiv. — Isonitrobutan giebt mit Kali und einen öligen Niederschlag von Isonitrobutan, **Brom- und Dibromnitrobutan.** — (CH $CH(NO_2)Br$ ist ölig; Siedep.: 173—175° (cor.) (ZÜBLIN); in Natron leicht löslich. — ($CH.C(NO_2)Br_2$ ist ebenfalls ölig, aber in Wasser und Natron unlöslich; Siedep.: 180 (DEMOLE).

Bromdinitroisobutan $C_3H_7.C(NO_2)_2Br$. Camphorähnlich. Schmelzp.: 38° Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Alkalien äufserst leicht zersetzt unter Bildu Isodinitrobutan (ZÜBLIN).

Secundäres Nitrobutan $CH_3.CH(NO_2).C_2H_5$ (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 134). bei etwa 140°. Giebt mit KHO, KNO_2 und H_2SO_4:

Pseudobutylnitrol $CH_3.C(NO_2)(NO).C_2H_5$. Weifses Pulver; krystallisirt aus in Prismen. Schmilzt bei 58° zur blauen Flüssigkeit. In Wasser und Alkali löslich.

Secundäres Dinitrobutan $CH_3.C(NO_2)_2.C_2H_5$ (MEYER, *B.* 9, 701). — *Bil* Beim Erhitzen von Butylpseudonitrol für sich, oder beim Oxydiren desselben mit C säure. — Indifferentes Oel. Siedep.: 199° (cor.); giebt mit Sn und HCl: Hydroxylam das Keton $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CO$.

Salpetrigsäureäther des **Trimethylcarbinols** $(CH_3)_3C.ONO$ siedet bei 76—7 entsteht aus tertiärem Butyljodür und Silbernitrit, neben sehr wenig **tertiärem** **butan** $(CH_3)_3C.NO_2$. Letzteres siedet bei 110—130°; ist in Kali unlöslich und mit salpetriger Säure kein Nitrol (TSCHERNIAK, *A.* 180, 155).

5. Salpetrigsäureisoamyläther $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.ONO$.

Darstellung. Man leitet HNO_2 (aus Stärke und concentrirter HNO_3 bereitet) 60—70° erwärmten Isoamylalkohol. — Man destillirt die Lösung von 26 Thl. KNO_2 Thln. H_2O mit einem Gemisch von 30 Thln. Isoamylalkohol und 30 Thln. H_2SO_4 (RE *J.* 1874, 353; HILGER, daselbst). — Gleiche Moleküle Salpeter und isoamylschwef Kalium werden trocken destillirt (NADLER, *A.* 116, 176).

sdet bei 99° (GUTHRIE, *A.* 111, 82), 97—98° (CHAPMAN, *Z.* 1867, 734); 94—95°, Gew. = 0,902 (HILGER). Giebt mit Chlor ein nicht unzersetzt siedendes *Oel* NO_2, spec. Gew. = 1,233 bei 12° (GUTHRIE). — Beim Erhitzen mit Phosphor bildet lnitrit eine ölige Säure $C_{10}H_{23}PNO_4$ *(amylonitrophosphorige Säure)* vom spec. Gew. bei 20° (GUTHRIE). — Verhalten des Isoamylnitrits gegen Na, $ZnCl_2$ u. s. w. (CHAPMAN, *Z.* 1866, 570; 1868, 172). — Mit Phosphorsäureanhydrid, das sehr heftig einwirkt, Cyanür C_5H_7N entstehen, welches mit Kali in NH_3, Essigsäure und Propionsäure (CHAPMAN, *Z.* 1866, 569).

opentan $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2(NO_2)$ (MEYER, *A.* 171, 43; 175, 135). Siedet bei 160°.

lpetrigsaures (Normal-)Octyl $C_8H_{17}.ONO$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von mit gesättigtem Octylalkohol auf 100° (EICHLER, *B.* 12, 1887). — Siedep.: 175—177°; Gew. = 0,862 bei 17°.

octan $C_8H_{17}(NO_2)$. — *Bildung.* Entsteht neben Octylnitrit aus Jodoctyl und trit (EICHLER, *B.* 12, 1883). — Siedep.: 205—212°.

tylnitrolsäure $C_8H_{16}(NO)(NO_2)$. Oelig. Zerfällt mit concentrirter Schwefel- N_2O und Caprylsäure.

Diazoverbindungen.

äthoxan $(C_2H_5)_2N_2O_2 = C_2H_5.O.N.N.OC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Nitrosylsilber und Jodäthyl (ZORN, *B.* 11, 1630). Bei der großen Heftigkeit der Reaktion wendet ur je 5 g AgNO an, welche man mit Sand vermischt. Das Jodäthyl ist durch m Aether zu verdünnen.

. Leichter als Wasser. Explodirt mit größter Heftigkeit durch Erwärmung, oder Erschütterung. Unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge. Löslich in Dampfdichte = 4,02 (ber. = 4,08). Alkoholisches Kali wirkt beim Digeriren in. — Durch Zinn und Eisessig tritt Reduktion zu Stickstoff und Alkohol ein. $N_2O_2 + H_2 = N_2 + 2C_2H_6O$. — Beim Erwärmen mit Wasser entweicht ebenfalls ff unter Bildung von Alkohol und Aldehyd $(C_2H_5)_2N_2O_2 = N_2 + C_2H_6O + C_2H_4O$.

B. Aether mehrbasischer Säuren.

rden alle typischen Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure durch Alkohol- vertreten, so entstehen **neutrale Aether**, welche durch Wasser leichter zersetzt als die Aether einbasischer Säuren. Bei theilweiser Vertretung des Wasser- durch Alkoholradikale resultiren **Aethersäuren**, die in Wasser meist sehr löslich d beim Kochen mit Wasser leicht gespalten werden. Auch ihre Salze pflegen slich zu sein und sich beim Kochen mit Wasser zu zersetzen. Die charakte- n Reaktionen der Mineralsäuren sind in diesen Verbindungen für gewöhnlich ver- lie schwefelsauren Aether z. B. geben in der Kälte mit Barytsalzen keinen Nieder- von $BaSO_4$ u. s. w.

1. Schwefelsäureäther $SO_2(OC_nH_{2n+1})_2$ und Alkylschwefelsäuren $(C_nH_{2n+1})O.SO_2.OH$.

dung. Durch Erwärmen von Silbersulfat mit Alkyljodüren; bei der Einwirkung Cl_2 (BEHREND, *J. p.* [2] 15, 25) auf Alkohole, wobei zunächst **Chloride der** **chwefelsäuren** entstehen. (Vgl. MAZURowsky, *J. p.* [2] 13, 158). Die frühere Dar- sweise — Einwirkung von SO_3 auf die Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ — giebt nur Gemenge wefelsäureäthern und den isomeren Isäthionsäureäthern.

hwefelsäuremethyläther $SO_2(OCH_3)_2$. — *Bildung.* Bei der Destillation von st mit 8—10 Thln. concentrirter H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT); bei der Destillation hylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 244). — Oel, siedet unzersetzt bei 188°; Gew. = 1,324 bei 22°. Giebt mit Ammoniak Krystalle von $SO_2\langle{}^{OCH_3}_{NH_2}$ (?).

ylschwefelsäure $CH_3O.SO_2.OH$. — *Bildung.* Aus Holzgeist und SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 240).

Darstellung. Man mischt 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter H_2SO_4, lässt einige n in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$.

Die freie Säure bildet ein Oel, das bei — 30° nicht erstarrt (CLAESSON); sehr löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. In wasserfreiem Aether in allen Verhält löslich, mit wasserhaltigem bilden sich zwei Schichten. Zerfällt bei der Destillat H_2SO_4 und Methylsulfat (CL.).

Salze: KANE, *A.* 20, 190.

$K.CH_3SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Zerfliefsliche, monokline Tafeln (SCHABUS, *J.* 1854, 5: $Ca\bar{A}_2$, zerfliefsliche Oktaëder. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$, monokline Tafeln (SCHABUS). Spe = 2,273 bei 19,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Verwittert leicht (K.; DUMAS, PELIG 15, 41). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$, lange, zerfliefsliche Prismen. — $(UrO_2).(CH_3SO_4)_2 + H_2$ fliefsliche Krystalle (PELIGOT, *A.* 56, 231).

Bei der Zerlegung des schwefelsauren Methyls mit Wasser soll eine beständ Modifikation der Methylschwefelsäure entstehen (?) (CHURCH, *J.* 1855, 598).

Chlorid der Methylschwefelsäure $SO_2.(OCH_3).Cl$. — *Bildung.* Man 1 Molekül Holzgeist auf 1 Molekül $SO_2.Cl_2$. — Heftig riechendes Oel, nicht un flüchtig. Zerfällt mit Wasser in Methylschwefelsäure und HCl (BEHREND).

2. Schwefelsäureäthyläther $SO_2(OC_2H_5)_2$. — *Bildung.* Beim Einleiten von absoluten Aether (WETHERILL, *A.* 66, 117), daneben entsteht Isäthionsäureäther (MEYER, *A.* 162, 382). Bei der Destillation von Aethylschwefelsäure entsteht nu Schwefelsäureäther. Letzterer bildet sich auch beim Eintröpfeln von Alkohol in schwefelsäurechlorid $C_2H_5OSO_2Cl$ und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 257). Aus Silbersulfat und Jodäthyl (STEMPNEWSKY, *B.* 1 (S. schweres Weinöl).

Flüssig. Riecht nach Pfeffermünzöl. Siedet nicht unzersetzt bei 208° (i. D.). D im Vacuum unzersetzt (CLAESSON). Spec. Gew. = 1,1837 bei 19° (CL.). Unlö Wasser. Wird von kaltem Wasser äufserst langsam zersetzt. Beim Kochen dan stehen Alkohol und Aethylschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol werden Aeth Aethylschwefelsäure gebildet. — Trocknes Ammoniakgas bildet mit Schwefelsäu äther sulfäthaminsaures Ammoniak $2(C_2H_5)_2SO_4 + 2NH_3 = (C_2H_5)_4NH_2S_2O$ Die freie Sulfäthaminsäure zerfällt beim Behandeln mit Säuren in Schwefelsäure, amin u. s. w. (STRECKER, *A.* 75, 46).

Aethylschwefelsäure $C_2H_5.HSO_4$. — *Bildung.* Bei der Absorption von A durch Schwefelsäure (HENNELL, *P.* 14, 282; BERTHELOT, *A. ch.* [3] 43, 385); be wärmen von Aether $(C_2H_5)_2O$ mit concentrirter H_2SO_4 (HENNEL; MAGNUS, *P.* 2 bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol (HEUSSER, *A.* 151, 249). Aus S und Alkohol in der Kälte; erhitzt sich das Gemisch, so entsteht viel Aethylschwef chlorid $C_2H_5OSO_2Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 245).

Darstellung. Man mengt gleiche Theile absoluten Weingeist und concentrirte und lässt das Gemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade stehen (BERTHELOT, *Bl.* 1 Hierbei gehen höchstens 59 % der angewandten H_2SO_4 in Aethylschwefelsäure über (BERT Bei Anwendung von 3 Molekülen Alkohol auf 1 Molekül Schwefelsäure entstehen 77,4 % Aethylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 246). Man verdünnt mit Was sättigt mit $BaCO_3$, $PbCO_3$ oder $CaCO_3$.

Die freie Säure erhält man aus dem Bleisalz mit H_2S. Sie bildet einen in sehr leicht löslichen Syrup; spec. Gew. = 1,316 bei 16°. Mit Wasser gekocht zerf in Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° zerfällt sie in und Aether.

Die ätherschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich schied von den Sulfaten). Ihre verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht In concentrirter Lösung, oder bei anhaltendem Kochen, zerfallen sie in Alkohol, und Schwefelsäure. Durch Zusatz von freier Base oder Carbonat kann diese Zer vermindert werden. Bei der trocknen Destillation geben die Salze ein „schweres W (schwefelsaure Aether haltend?), aus welchem Wasser ein „leichtes Weinöl“ abs das hochsiedende Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} enthält. — Verhalten der Salze z säuregas: KÖHLER, (*B.* 11, 1929).

Salze: MARCHAND, *P.* 32, 456; 41, 595.

$NH_4.C_2H_5SO_4$ (M.; REGNAULT, *A.* 25, 41). — $Li.C_2H_5SO_4 + H_2O$. — $Na.C_2H$ H_2O. — $C_2H_5.SO_4.K$ krystallisirt in wasserfreien, monoklinen Tafeln; löst sich in 0, H_2O bei 17° (SCHABUS, *J.* 1854, 560; MARIGNAC, *J.* 1855, 608). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H$ $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$, monokline Schuppen (SCHABUS), löslich in 0,8 Thle. Wasser bei 17° $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$, monokline Krystallblätter (SCHABUS). Spec. Gew. = 2, 21,7° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Löslich in 0,92 Thl. Wasser von 17° (M.). —

$2H_2O$. — Pb.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Grofse rhombische Tafeln; — Pb.$\bar{A}_2$.PbO, amorph, löslich in 0,54 Thl. Wasser bei 17°. — Mn.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. — Cu$\bar{A}_2$ + $4H_2O$.

Chlorid der Aethylschwefelsäure $C_2H_5O.SO_2.Cl$. — *Bildung.* Aus Chloräthyl und SO_3 (neben isomeren Verbindungen) (S. 107); beim Eintröpfeln von $SO_2.Cl_2$ in Alkohol. (Giefst man umgekehrt SO_2Cl_2 in Alkohol, so entsteht Schwefelsäureäthyläther) (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 28). Aus äthylschwefelsaurem Salz und PCl_5 (PURGOLD, *B.* 6, 505); aus Chlorameisensäureäther und rauchender Schwefelsäure (WILM, *B.* 6, 505). Aus Aethylen und SO_3HCl (MÜLLER, *B.* 6, 227), neben Aethionsäurechlorid $SO_3H.(C_2H_4).SO_2Cl$.

Flüssig. Riecht stechend und die Augen heftig zu Thränen reizend. Siedet nicht unzersetzt bei 151—154° (cor.) (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 248). Destillirt unzersetzt bei ...—95° bei 100 mm (MÜLLER). Schwerer als Wasser. Zersetzt sich mit Wasser, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in HCl, H_2SO_4 und Alkohol, ohne dabei Aethylschwefelsäure zu bilden. Giefst man das Chlorid in Holzgeist oder Weingeist, so entweicht Chlormethyl, resp. C_2H_5Cl, und es entsteht Aethylschwefelsäure. Mit Isoamylalkohol werden C_2H_5Cl und Isoamylschwefelsäure gebildet (M.). Fügt man, umgekehrt, absoluten Alkohol zum Chloride, so entsteht Schwefelsäureäthyläther (Cl.).

Amid der Aethylschwefelsäure (?) $C_2H_5.SO_3.NH_2$. — *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3. — Sehr zerfliefsliche grofse Tafeln (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 567).

Bromäthylschwefelsäure $CH_2Br.CH_2.OSO_2.OH$. — *Bildung.* Aus Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$ und SO_3. — Das Barytsalz ist wasserfrei; — das Bleisalz $(C_2H_4BrSO_4)_2Pb + 3H_2O$ krystallisirt in Schuppen und scheidet, beim Kochen seiner wässrigen Lösung, $PbSO_4$ ab (WROBLEVSKY, *Z.* 1868, 563).

3. **Schwefelsäurepropyläther** $(C_3H_7)_2SO_4$ (?). Entsteht aus Propylalkohol und SO_3HCl. — Oel (MAZUROWSKY).

Schwefelsäureisopropyläther $(C_3H_7)_2SO_4$ (?). — *Darstellung.* Wie die Propylverbindung.

4. **Butylschwefelsäure** (normale) $C_4H_9.HSO_4$. Baryumsalz $(C_4H_9SO_4)_2Ba + H_2O$ Blättchen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 116). Spec. Gew. = 1,778 bei 21,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506).

Isobutylschwefelsäurechlorid $C_4H_9OSO_2Cl$. Entsteht aus Isobutylalkohol und SO_2Cl_2. Flüssig; giebt bei der Einwirkung von Holzgeist schwefelsauren Methylisobutyläther $SO_2(OC_4H_9)(OCH_3)$ (?), der mit Wasser in Holzgeist und Isobutylschwefelsäure zerfällt. — Ebenso erhält man schwefelsaures Aethylisobutyl $SO_2(OC_4H_9)(OC_2H_5)$(?), das durch Wasser in Weingeist und Isobutylschwefelsäure zerlegt wird (BEHREND). — Es bleibt demnach stets das kohlenstoffreichere Radikal bei der Schwefelsäure.

5. **Schwefelsaures Isoamyl** $(C_5H_{11})_2SO_4$ entsteht beim Durchleiten von SO_2 durch erhitztes Isoamylnitrit. — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit (CHAPMAN, *B.* 3, 920).

Isoamylschwefelsäure $C_5H_{11}.HSO_4$. Dünner Syrup (CAHOURS, *A.* 30, 291).

Salze: KEKULÉ *A.* 75, 275; CAHOURS.

$NH_4C_5H_{11}SO_4$. — Na$\bar{A}$ + $1^1/_2H_2O$. — K$\bar{A}$ + $^1/_2H_2O$. Warzige Massen. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser. — Mg.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Warzen; hält $1H_2O$ (C.). — Sr$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. — Ba$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Platte rhombische Tafeln. Spec. Gew. = 1,623 bei 8,3° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Löst sich in 9,7 Thln. Wasser bei 10° (BALBIANO, *B.* 9, 1437). — Zn.$\bar{A}_2$ + H_2O. — Hg.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. — Pb$\bar{A}_2$ + H_2O. Kleine Krystalle. — Mn.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. — Ni$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. — Cu$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. — Ag.$\bar{A}$.

6. **Octylschwefelsäure** $C_8H_{17}.HSO_4$. 1. Aus normalem Octylalkohol. — Das Baryumsalz bildet wasserfreie Blätter, die selbst in heifsem Wasser schwer löslich sind (MÖSLINGER, *A.* 185, 62).

2. Aus Methylhexylcarbinol (BOUIS, *A.* 92, 397). $K.C_8H_{17}.SO_4$ + $^1/_2H_2O$. — Ba$\bar{A}_2$ + $3H_2O$.

7. **Cetylschwefelsäure** $C_{16}H_{33}.HSO_4$. — *Bildung.* Aus Aethal und Vitriolöl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 19, 293). — *Darstellung.* HEINTZ, *J.* 1857, 445; KÖHLER, *J.* 1856, 579. — Salze $K.C_{16}H_{33}.SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser.

2. Schwefligsäureäther $SO(O.C_nH_{2n+1})_2$ und Sulfonsäuren $(C_nH_{2n+1})SO_2.OH$.

Von der schwefligen Säure leiten sich zwei Reihen von Aethern ab, je nachdem beide Alkoholreste, oder nur einer, durch den Sauerstoff an Schwefel gebunden sind.

Im ersten Falle erhält man die schwefligsauren Aether $SO.(OC_nH_{2n+1})_2$, im an Falle Sulfonsäureäther. Die ersteren entstehen bei der Einwirkung von Th chlorid $SOCl_2$, oder Chlorschwefel auf Alkohole. Durch Alkalien werden sie in A und schweflige Säure gespalten, indem zunächst eine sehr wenig beständige äthers

lige Säure $OH.SOOC_nH_{2n+1}$ gebildet wird. — Die Sulfonsäureäther C_nH_{2n+1} OC_nH_{2n+1}, leiten sich vom sechswerthigen Schwefel ab. Sie entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbersulfit. Sie sieden erheblich höher als die iso Schwefligsäureäther. Bei der Einwirkung von Alkalien löst sich nur ein Alkol los, und es werden die Salze der sehr beständigen Sulfonsäuren gebildet. L erhält man auch beim anhaltenden Kochen von Alkyljodüren mit Alkalisulfiten (K + C_2H_5J = $C_2H_5SO_3K$ + KJ) und bei der Oxydation der Mercaptane $C_nH_{2n+1}.S$ Salpetersäure. $C_nH_{2n+1}SH + O_3 = C_nH_{2n+1}.SO_3H$.

1. Schwefligsäuremethyläther $SO(OCH_3)_2$. — *Darstellung.* Aus Holzgeist und $3CH_3.OH + S_2Cl_2 = SO(OCH_3)_2 + CH_3Cl + HCl + H_2S$ (CARIUS, *A.* 110, 209; 11 — Bei 121,5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0456 bei 16,2° (Wasser von 4°

Methylsulfonsäure $CH_3.SO_3H$. — *Bildung.* Durch Behandeln von Trichlorm sulfonsäure mit Natriumamalgam (KOLBE, *A.* 54, 174); bei der Einwirkung von c trirter Salpetersäure auf Rhodanmethyl (MUSPRATT, *A.* 65, 261) oder Methylbisulfid PRATT, *J.* 1850, 453). Beim Erhitzen von Jodmethyl mit Natriumsulfitlösung au entsteht das Doppelsalz $4CH_3SO_3Na.NaJ$ (COLLMANN, *A.* 148, 105).

Syrup, zersetzt sich oberhalb 130°. — Das Kalisalz zersetzt sich beim Erhitz festem Kali nach der Gleichung: $CH_3SO_3K + 3KOH = H_6 + K_2CO_3 + K_2SO_4$ (Bi LOT, *J.* 1869, 336). — Die Salze sind sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr in kaltem Alkohol.

$4CH_3.SO_3Na.NaJ$ (C.). — K.Ā (bei 100°). Seidenglänzende Fasern (aus Alkoh 96%) (K.); — $CH_3SO_3K.CH_3SO_3H$ (bei 100°). Grofse, zerfliefsliche, vierseitige Prisme — $BaĀ_2 + H_2O$ (M.). Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ (C.). — $PbĀ_2 + H_2O$. Rhombische Prisme Blättchen (C.). — $CuĀ_2 + 5H_2O$. Rhombische Tafeln (M.; C.). — AgĀ. Blättchen

Chlorid $CH_3.SO_2Cl$. — *Darstellung.* Aus Methylsulfonsäure und PCl_5 (CAR 114, 142). — Flüssig. Siedep.: 150—153°.

Chlormethylsulfonsäure $CH_2Cl.SO_3H$ entsteht beim Behandeln von Tr methylsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure, oder mit elektrolytischem Wass in saurer Lösung (KOLBE, *A.* 54, 168). — Stark saurer Syrup. Die Salze krystal Während in saurer Lösung die Reduktion der Trichlormethylsulfonsäure bei der B des Monochlor-Derivates stehen bleibt, erhält man in neutraler oder alkalischer l (beim Behandeln mit Natriumamalgam) Methylsulfonsäure.

CH_2ClSO_3K (bei 100°). Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol. — $PbĀ_2 + H_2O$. l

Dichlormethylsulfonsäure $CHCl_2.SO_3H$. — *Bildung.* Das Zinksalz e beim Auflösen von Zink in Trichlormethylsulfonsäure (KOLBE, *A.* 54, 164); das Ka salz bildet sich beim Erhitzen von Chloroform mit einer Lösung von Kaliumsul 180° (STRECKER, *A.* 148, 92). — Salze: Kleine zerfliefsliche Prismen. — $CHCl_2.SO_3K$. Schuppen, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol. — AgĀ. Kleine Krystalle.

Chlorid $CHCl_2.SO_2Cl$. — *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlormethyl chlorid $CCl_3.SO_2Cl$ mit SO_2, H_2S, $SnCl_2$ u. s. w. (KOLBE). — Sehr unbeständig. sich mit Kali in KCl und $CHCl_2SO_3K$ um.

Trichlormethylsulfonsäure $CCl_3.SO_3H + H_2O$. — *Darstellung.* Man erh Kaliumsalz durch Digeriren des Chlorides $CCl_3.SO_2Cl$ mit Kalilauge (KOLBE, *A.* 54, 15 Aeufserst zerfliefsliche kleine Prismen. Schmilzt bei 130° im Krystallwasser. Nicht setzt flüchtig. Starke Säure; sehr beständig. Wird durch Kochen mit conc. Salpete Königswasser oder CrO_3 nicht verändert. Nur Reduktionsmittel wirken leicht ei bewirken eine Elimination des Chlors.

$CCl_3.SO_3K + H_2O$. Dünne Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt erst o 300° glatt: $CCl_3.SO_3K = KCl + COCl_2 + SO_2$. — $BaĀ_2 + H_2O$ (bei 100°). Blättch Tafeln. — $PbĀ_2 + 2H_2O$. — $CuĀ_2 + 5H_2O$. Blaue Tafeln. — $AgĀ + H_2O$. Pris

Isoamyläther $C_5H_{11}.CCl_3SO_3$. — *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Isoamyl (CARIUS, *A.* 113, 36). — Oel. Zersetzt sich bei 150°.

Chlorid $CCl_3.SO_2Cl$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlor a (BERZELIUS, MARCET, *Gilbert Ann.* 48, 161; KOLBE, *A.* 54, 148). — *Darstellung* $K_2Cr_2O_7$ werden mit 500 g HCl, 200 g HNO_3 und 30 g CS_2 übergossen. Die anfangs g Mischung bleibt 8 Tage lang stehen, dann giebt man Wasser hinzu und filtrirt (LOEW, *Z.* 18

$Cl_5 + 10Cl + 2H_2O = CCl_3.SO_2Cl + 4HCl + SCl_2$. — Camphorartige Krystalle; Schmelzp.: 135°; sublimirt unzersetzt. Siedep.: 170°; zerfällt beim Destilliren mit conc. H_2SO_4: $CCl_3SO_2Cl + H_2O = CO.Cl_2 + SO_2 + 2HCl$. Wird von Wasser nur langsam zersetzt, rascher durch Alkalien. Beim Kochen mit Weingeist zerfällt $CCl_3.SO_2Cl$ in $CCl_4 + SO_2$ (CARIUS, *A.* 131, 165).

Bromid $CCl_3.SO_2Br$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Trichlormethylsulfinsäure. $CCl_3.SO_2H + Br_2 = CCl_3.SO_2Br + HBr$ (LOEW, *Z.* 1869, 82). — Leichter zersetzbar als das Chlorid. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 110° in SO_2 und Bromchloroform. $CCl_3SO_2Br = SO_2 + CCl_3Br$ (LOEW, *Z.* 1869, 624).

Nitrit $CCl_3.SO_2(NO_2)$ entsteht aus Trichlormethylsulfinsäure und Salpetersäure. $CCl_3SO_2H + NO_3H = CCl_3.SO_2(NO_2) + H_2O$. — Ist fest, unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und von heftigem Geruch (LOEW, *Z.* 1869, 83).

2. **Schwefligsäureäthyläther** $SO(OC_2H_5)_2$. — *Darstellung.* Man lässt auf 500 g Chlorschwefel, der auf 60° erwärmt ist, in 180 g absoluten Alkohol tropfen. Man erwärmt noch eine Stunde bei 60° und destillirt. Das über 150° Uebergehende wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt, längere Zeit stehen gelassen und dann fraktionirt (WARLITZ, *A.* 143, 74). — Siedet bei 161,3°, spec. Gew. = 1,1063 bei 0° (CARIUS, *J. pr.* [2] 2, 279). Verhalten: CARIUS, *A.* 110, 221.

Aethylschweflige Säure. Ihr Kaliumsalz $SO\langle^{OC_2H_5}_{OK}$ erhält man beim Zerlegen des schwefligsauren Aethers mit Kali, in der Kälte (WARLITZ). Es krystallisirt in Schuppen; ist sehr unbeständig. — Beim Behandeln des Schwefligsäureäthyläthers mit PCl_5 entsteht das

Chlorid der äthylschwefligen Säure $SO\langle^{OC_2H_5}_{Cl}$. Es siedet bei 122°, zerfällt mit Wasser in HCl, SO_2 und Alhohol und giebt mit PCl_5 bei 180° Thionylchlorid und Chloräthyl. $SO(OC_2H_5)Cl + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3 + C_2H_5Cl$ (MICHAELIS, SCHUMANN, *B.* 7, 1074).

Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_2.OH$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Mercaptan C_2H_5SH (LÖWIG, WEIDMANN, *P.* 49, 329; KOPP, *A.* 35, 346), Rhodanäthyl (MUSPRATT, *A.* 65, 258). Aethylbisulfid (MUSPRATT, *A.* 76, 289) mit NHO_3; aus Jodäthyl und Kaliumsulfit (STRECKER, 148, 90; GRÄBE, *A.* 146, 37). — Die freie Säure bildet eine zerfliefsliche krystallinische Masse, die sehr beständig ist.

$NaC_2H_5.SO_3$ bei 100° (KOPP). — Beim Erhitzen von C_2H_5J mit einer concentrirten Lösung von Na_2SO_3 auf 140° erhält man das Salz $4C_2H_5SO_3Na + NaJ$ (BENDER, *A.* 148, 96). — $C_2H_5SO_3K + H_2O$. Blätter (L., W.; K.). — $Ca\bar{A}_2$ (bei 100°) (K.). — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln oder Prismen (K.; M.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Zn\bar{A}_2 + 7H_2O$ (L., W.). — $Hg.\bar{A}_2 + HgO$. Unlöslich (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 206). — $(C_2H_5SO_3)_2Pb + H_2O$. Blättchen (M.). — $Cu\bar{A}_2 + 5H_2O$ (L., W.; M.). — $Ag\bar{A}$ (L., W.).

Das Kalisalz, mit festem Kali erhitzt, zersetzt sich nach der Gleichung: $C_2H_5SO_3K + KHO = C_2H_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (BERTHELOT).

Aethylsulfonsäuremethyläther $C_2H_5.SO_2.OCH_3$. — *Bildung.* Aus $C_2H_5.SO_2Cl$ und CH_3NaO. — Bei 197,5—200,5° siedende Flüssigkeit (CARIUS, *J.* 1870, 728).

Aethylsulfonsäureäthyläther $C_2H_5.SO_2.OC_2H_5$. — *Bildung.* Aus dem Chlorid der Aethylsulfonsäure und Natriumalkoholat (CARIUS, *J.* 1870, 726); aus Jodäthyl und Silbersulfit (KURBATOW, *A.* 173, 7). — Flüssig, Siedep.: 213,4° (cor.), spec. Gew. = 1,1712 bei 0°.

Aethylsulfonsäurechlorid $C_2H_5SO_2Cl$ stellt man durch Zusammenreiben von äthylsulfonsaurem Natrium mit PCl_5 dar (GERHARDT, CHANCEL, *J.* 1852, 434). — Bei 177,5° (cor.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,357 bei 22,5° (CARIUS, *J.* 1870, 727). Liefert mit Natriumalkoholaten Aether der Aethylsulfonsäure. — PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5SO_2Cl + PCl_5 = C_2H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3$ (CARIUS, *A.* 114, 142).

α-Chloräthylsulfonsäure $CH_3.CHCl.SO_2.OH$. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Chloräthyliden $CH_3.CHCl_2$ mit Natriumsulfitlösung auf 140°. — Dasselbe bildet in Alkohol lösliche, beständige Blättchen (BUNTE, *A.* 170, 317; KIND, *Z.* 1869, 165; vergl. STÄDEL, *Z.* 1868, 272).

β-Chloräthylsulfonsäure $CH_2Cl.CH_2SO_3H$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Aethylenchlororhodanür $CH_2Cl.CH_2.SCN$ durch rauchende Salpetersäure (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 353). — Aeusserst zerfliefsliche Krystalle. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit

Wasser. Beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht **Taurin** CH_2SO_3H (KOLBE). — $Ba(C_2H_4ClSO_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (JAMES). — A Große rhombische Tafeln (KOLBE).

Das Chlorid $CH_2Cl.CH_2SO_2Cl$ entsteht aus Chloräthyl und SO_3, neb Verbindungen (PURGOLD); bei der Einwirkung von PCl_5 auf isäthionsaure Sa *A.* 122, 38) oder auf Aethylendisulfonsäurechlorid (KÖNIGS, *B.* 7, 1163) $CH_2(SO_2Cl) + PCl_5 = CH_2Cl.CH_2SO_2Cl + SOCl_2 + POCl_3$. — Senfölartig rie Siedep.: 200° (K.); 125—127° bei 30 mm (KÖNIGS). Wird von Wasser in äußerst langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht kein sulfonsäureäther. — PCl_5 wirkt bei 200° langsam ein und bildet Aethylenchlor

3. **Isopropylsulfonsäure** $(CH_3)_2.CH.SO_2.OH$. — *Bildung.* Aus Isoprop und Salpetersäure (CLAUS, *B.* 5, 660; 8, 533). — Krystallinisch, schmilzt unt Salze sind äußerst löslich.

4. **Butylsulfonsäure** $C_4H_9.SO_3H$. — *Bildung.* Durch Oxydation von norm mercaptan mit HNO_3 (GRABOWSKY. *A.* 175, 344). — Dicker Syrup, leicl Wasser und Alkohol, viel schwerer in Aether. — $NaC_4H_9SO_3$. Tafeln. — $Ca\bar{A}_2$ $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Ziemlich große Blätter (vergl. *A.* 171, 253). — $Pb\bar{A}_2$. Blättchen, i in Alkohol; — $Pb\bar{A}_2 + 2Pb(OH)_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver, ziemlich s in Wasser. — $Cu\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ag\bar{A}$. Blättchen.

Isobutylsulfonsäure $C_4H_9.SO_3H$. — *Bildung.* Bei der Oxydation v mercaptan mit Salpetersäure (MYLIUS, *B.* 5, 978). — Die freie Säure ist ein Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. $Ba(C_4H_9.SO_3)_2$. Nadeln. — $Ag\bar{A}$. Scl

Chlorid $C_4H_9SO_2.Cl$. Flüssig, Siedep.: 189—191° (PAULY, *B.* 10, 42).

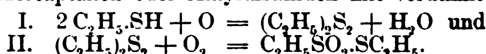
5. **Isoamylsulfonsäure** $C_5H_{11}.SO_3H$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von S auf Isoamylmercaptan (ERDMANN, GERATHEWOHL, *J. pr.* 34, 447) oder auf danid (MEDLOCK, *A.* 69, 224). — Die freie Säure ist ein Syrup, der im Vac krystallinisch erstarrt. — $Ba(C_5H_{11}SO_3)_2$ (bei 100°). Blättchen. Löslich in 10 ' von 19° (E., G.). — $Cu\bar{A}_2$. Blättchen (aus absolutem Alkohol) (M.). — $Ag\bar{A}$. Tafeln (E., G.).

Chlorid $C_5H_{11}.SO_2Cl$. Destillirt nicht unzersetzt (ENGELHARDT, *J.* 186

6. **Hexylsulfonsäure** $C_6H_{13}.SO_3H$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Hexylmercaptan (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 127, 192). — Syrup. — $Ba.(C_6H_{13}SO$ Schuppen.

3. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n+1}S^{VI}O_2.SH$.

Bis jetzt sind hauptsächlich die Aether dieser Säuren bekannt. Sie e der Oxydation von Mercaptanen oder Alkyldisulfiden mit verdünnter Salpete



$$\text{I. } 2C_2H_5.SH + O = (C_2H_5)_2S_2 + H_2O \text{ und}$$
$$\text{II. } (C_2H_5)_2S_2 + O_2 = C_2H_5SO_2.SC_2H_5.$$

Durch Oxydation mit Salpetersäure gehen sie in Sulfonsäuren über. C $+ H_2O + O_3 = 2C_2H_5.SO_3H$, — während sie durch Reduktionsmittel (Zink u säure) zu Disulfiden, resp. Mercaptanen reducirt werden.

1. **Thiomethylsulfonsäuremethyläther** $(CH_3SO)_2 = CH_3.SO_2.SCH_3$. — *Bi* Erwärmen von Methyldisulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), die mit Vol. Wasser verdünnt ist (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1860, 641). — Oel. Verhält s die analoge Aethylverbindung. Geht durch verdünnte HNO_3 sehr leicht in I säure über.

2. **Thioäthylsulfonsäureäthyläther** $(C_2H_5)_2S_2O_2 = C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5$. – Beim Erwärmen von Mercaptan mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (LÖ MANN, *A.* 35, 343; KOPP, daselbst) oder von Aethyldisulfid in verdünnter H SCHEWICZ, *Z.* 1868, 641).

Höchst unangenehm, zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Mit Wasserdäm Destillirt unter starker Zersetzung bei 130—140°; spec. Gew. = 1,24. Lei Alkohol und Aether. Wird von starker Salpetersäure in Aethylsulfonsäure übergeführt. — Beim Behandeln mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) entstehen A äthylsulfonsaures und äthylsulfinsaures Salz $C_2H_5.SO_2K$ (PAULY, OTTO, *B.*

Zink und verdünnter H_2SO_4 zu Aethyldisulfid und dann zu Mercaptan reducirt IEWICZ).

Natronsalz dieser Säure entsteht leicht bei der Einwirkung von Aethylsulfon- rid auf Schwefelnatrium. $C_2H_5.SO_2Cl + Na_2S = C_2H_5S_2O_2Na + NaCl$. Es giebt ein leicht zersetzbares Chlorid $C_2H_5.S_2O.Cl$ (SPRING, *B.* 7, 1162).

4. Unterschwefligsaure Aether.

unterschweflige Säure $C_2H_5S.SO_2.OH$. — *Bildung.* Das Natronsalz entsteht :hen von $C_2H_5.Br$ mit einer Lösung von $Na_2S_2O_3.NaS.SO_2.ONa + C_2H_5Br =$)$_3$Na + NaBr (BUNTE, *B.* 7, 646); durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge aptan und Na_2SO_3 (SPRING, *B.* 7, 1162); aus Schwefeläthyl und concentrirter) (SMITH, *J.* 1869, 352).

Natronsalz bildet sechsseitige Blättchen; es zerfällt, mit Salzsäure gekocht, in ı und Natriumsulfit. Bei der trocknen Destillation giebt es Aethyldisulfid und ıres Natron (resp. $SO_2 + Na_2SO_4$). Es giebt mit $HgCl_2$ einen weißen Nieder- r rasch in $C_2H_5.SHgCl$ übergeht. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht Mer- d schwefligsaures Salz. — Das Natronsalz giebt mit PCl_5 ein Chlorid $C_2H_5S_2O_2Cl$, aber beim Erwärmen zersetzt: $2C_2H_5.S_2O_2Cl = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + SO_2Cl_2$. Nach RAMSAY (*B.* 8, 764) soll bei dieser Reaktion $POCl_3$ und $(C_2H_5)_2S_2$, aber l_2 auftreten. — $Ba.(C_2H_5S_2O_3)_2 + 2H_2O$. Rechteckige Tafeln (SMITH).

5. Sulfinsäuren $(C_nH_{2n+1}).SO.OH$.

Säuren entstehen bei der Einwirkung von SO_2 (oder von SO_3) auf Zinkalkyle. $+ 2SO_2 = (CH_3.SO_2)_2Zn$. — Oder: $2Zn(CH_3)_2 + 2SO_3 = (CH_3SO_2)_2Zn$ $H_3)_2$. Leichter werden sie erhalten durch Behandeln einer alkoholischen Lösung säurechloride mit Zinkstaub $2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$ ı. OTTO, *B.* 9, 1584).

reien Säuren sind wenig beständig. Durch Oxydation gehen sie leicht in Sul- über; schon bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf ihre Salze entstehen rederivate: $C_2H_5.SO_2Na + 2Br = C_2H_5.SO_2Br + NaBr$. — Durch Behandeln der e mit Alkyljodüren entstehen Sulfone $C_2H_5SO_2Na + C_2H_5J = (C_2H_5)_2SO_2$. Sulfide).

ylsulfinsäure $CH_3.SO_2H$. Die freie Säure reagirt stark sauer; ihre wässrige rsetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel (HOBSON, *A.* 106, 287). $SO_2)_2 + H_2O$ (bei 100°). — $Ca\bar{A}_2$ (bei 100°), amorph. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 100°), Würfel. ich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn\bar{A}_2$, amorph; sehr leicht löslich in Wasser, n Alkohol.

hlormethylsulfinsäure $CCl_3.SO_2H$ entsteht beim Durchleiten von H_2S durch holische Lösung von Trichlormethylsulfonsäurechlorid $CCl_3.SO_2Cl + H_2S =$ $+ HCl + S$ (LÖW, *Z.* 1869, 82 u. 624) oder bei der Einwirkung von Kalium- jenes Chlorid: $CCl_3.SO_2Cl + K_2SO_3 + H_2O = CCl_3.SO_2H + K_2SO_4 + HCl$ *A.* 161, 149).

reie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie ist wenig beständig, ebenso ihre Salze. alz verwandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in dichlorsulfonsaures $SO_3K + H_2O = CHCl_2.SO_3K + HCl$. Chlor, Brom oder Salpetersäure bilden ormethylsulfinsäure oder deren Salzen Chlorid, Bromid oder Nitrit der Trichlor- fonsäure $CCl_3SO_2H + Cl_2 = CCl_3.SO_2Cl + HCl$.

ylsulfinsäure $C_2H_5.SO_2H$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und SO_2 (WISCHIN. 4; vgl. HOBSON, *A.* 102, 76). Das Natriumsalz entsteht bei der Oxydation von ercaptid durch trocknen Sauerstoff (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 199).

reie Säure ist syrupartig. Sie liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure H_2SO_4, on aus Aethylsulfonsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 222). Nach ZUCKSCHWERDT hierbei Sulfonsäure und die Verbindung $C_6H_{15}NS_3O_6$. — Durch Erhitzen einer en Lösung des Natriumsalzes mit Chloressigäther erhält man den Aethylsulfon- $C_2H_5SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$.

$H_5SO_2)_2$, krystallisirt aus absol. Alkohol wasserfrei (C.) — $Ba(C_2H_5SO_2)_2$ (bei 100°), nden. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Zn\bar{A} + H_2O$ a aus Alkohol). — $Pb\bar{A}_2$. *Bildung.* Aus Bleiäthyl $Pb(C_2H_5)_4$ und SO_2 (FRANKLAND, CE, *A.* 12, 486). — $Cu\bar{A}_2 + xH_2O$, blassgrüne, krystallinische Krusten. Zerfließlich.

Verliert im Vacuum, über H_2SO_4, alles Krystallwasser (W.) — AgĀ, Blättch schwer in Wasser löslich (W.).

Beim Behandeln der Aethylsulfinsäure mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) ent Aethylsulfonsäure, die Verbindung $C_6H_{15}NS_3O_7 = NO(C_2H_5.SO_2)_3$. Dieselbe aus Alkohol in Tafeln oder Blättern, schmilzt bei 81,5°, löst sich wenig in kal Beim Erhitzen mit Salzsäure, im zugeschmolzenen Rohr, zerfällt sie in NH_3, Aethylsulfonsäure; beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr entsteht $C_2H_4Cl.SO_2.Cl$ (ZUC *A.* 174, 308.

3. **Isobutylsulfinsäure** $C_4H_9SO_2H$. — *Bildung.* Aus Isobutylsulfonsäur Zinkstaub (PAULY, *B.* 10, 942). — Die Säure ist flüssig. Das Zinksalz Z krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Blättchen. Es löst sich wenig in kal oder Weingeist, reichlich in heißsem. Durch nascirenden Wasserstoff geht die in Isobutylmercaptan $C_4H_9(SH)$ über.

6. Selensäureäther.

Aethylselensäure $C_2H_5O.SeO_2.OH$. — *Bildung.* Aus Selensäure und Sehr unbeständig, von den Salzen ist das Strontiansalz am beständigsten (*Spl.* 1, 244). — Die Salze können mit äthylschwefelsauren Salzen zusammenk — $K.C_2H_5SeO_4$ Schuppen, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Sr.Ā_2$ Tafeln. — Cu Blättchen.

7. Derivate der selenigen Säure.

1. **Methylselinsäure** $CH_3.SeOOH$. — *Bildung.* Bei der Oxydation v Selenmethyl $(CH_3)_2Se_2$ mit Salpetersäure. — Die Säure krystallisirt, schmilzt zerfließlich, leicht löslich in Alkohol und giebt mit HCl eine krystallisirte $CH_3SeO_2H.HCl$ (WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 6). — $Ag.CH_3SeO_2$. Prismen.

2. **Aethylselinsäure** $C_2H_5.SeO_2H$. — *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_2Se_2$ und HI Verbindung $C_2H_5.SeO_2H.HCl$ bildet grofse, monokline Krystalle (RATHKE,

8. Phosphorsäureäther.

1. **Methylphosphorsäure** $CH_3O.PO(OH)_2$ entsteht, neben wenig Dimethylph beim Eintröpfeln von Holzgeist in $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 102, 337). — CH_3PO_4. Blätter. — BaĀ + $2H_2O$. Blätter.

Dimethylphosphorsäure $(CH_3O)_2PO(OH)$ bildet sich in vorwiegender I man $POCl_3$ in Holzgeist gießst. — Die freie Säure ist ein Syrup; ihre Salze s licher als jene der Methylphosphorsäure (Trennung) (SCHIFF, *A.* 102, 334). — C (bei 100°) Drusen. — $Ba.Ā_2$ (bei 150°) Blättchen, fast unlöslich in Alkohol. — PbĀ

Dithiophosphorsäuremethyläther $(CH_3)_3PO_2S_2$ entsteht, neben (C beim Uebergießsen von 1 Thl. P_2S_5 mit 5 Thln. Holzgeist (KOWALEVSKY, Wasser zieht die zweite Verbindung aus und hinterlässt das dithiopho Methyl als in Wasser wenig lösliches Oel. Dasselbe giebt mit PCl_5 die V $(CH_3)_2POS_2Cl$ (?).

Dithiodimethylphosphorsäure $(CH_3)_2PHO_2S_2$ ist eine zähe Flüssigk schon unter 100° zersetzt. Sie ist zweibasisch, ihre Salze krystallisiren (Ko — $Pb[PO_2S_2(CH_3)_2]_2$ Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°.

2. **Phosphorsäureäthyläther** $(C_2H_5)_3PO_4$. — *Bildung.* Aus C_2H_5J und Ag MONT, *A.* 91, 376); aus $POCl_3$ und $C_2H_5.NaO$ (LIMPRICHT, *A.* 134, 347); be von diäthylphosphorsaurem Blei (VÖGELI, *A.* 69, 190); aus P_2O_5 und absolu (CARIUS, *A.* 137, 121). — Flüssig, Siedep.: 215°; (203° im Wasserstoffstrom HAUS, *A. Spl.* 6, 265); spec. Gew. = 1,072 bei 12°. Zersetzt sich mit Wass dung von Diäthylphosphorsäure.

Diäthylphosphorsäure $PO(OC_2H_5)_2.OH$ bildet sich bei der Einwirkun auf absoluten Alkohol, neben $PO_4(C_2H_5)_3$ (VÖGELI, *A.* 69, 183). Die freie S sich beim Abdampfen. Einbasisch. — $Ca[PO_4(C_2H_5)_2]_2$ Nadeln. — $PbĀ_2$ Nad bei 180°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

:hlorid $(C_2H_5O)_2PO.Cl$ entsteht aus 1 Mol. $POCl_3$ und 2 Mol. C_2H_6O. Es ist rsetzt flüchtig (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264). Es entsteht auch bei der Einon Chlor auf phosphorigsaures Aethyl.

ıid $(C_2H_5)_2PO_3Br$. — *Bildung.* Aus Phosphorigsäureäthyläther und Brom LAUS, *A. Spl.* 6, 269). — Nicht flüchtig.

ylphosphorsäure $(C_2H_5)H_2PO_4$. — *Darstellung.* Man erwärmt einige Minuten emisch gleicher Theile Alkohol (von 95%) und syrupdicker Phosphorsäure auf 60 rdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (PELOUZE, *A.* 6, 129; LIEBIG, *A.* 6, Entsteht auch bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Aether oder absoluten Alkohol von syrupdicker Phosphorsäure auf Aether (VÖGELI, *J.* 1847/48, 694). — Syrup. im Erhitzen in Aether $(C_2H_5)_2O$, Alkohol, C_2H_4 etc.

:: CHURCH, *J.* 1865, 472. $Ca.C_2H_5PO_4 + 2H_2O$ Blättchen (P.) — $Ba\bar{A} + 6H_2O$ ıbische Säulen. 100 Theile Wasser lösen bei 20° 6,72 Theile; bei 40° 9,36 Theile; 6 Theile; bei 60° 8,08 Theile; bei 80° 4,49 Theile; bei 100° 2,80 Theile Salz (P.). t bei 100° mit $1H_2O$, bei 50—60° mit $7H_2O$ (CH.). — $Hg_2.\bar{A} + H_2O$ (CH.) — g löslich in Wasser (P.) — $3C_2H_5PO_4.As_2O_3$. — $Fe_2\bar{A}_3 + 3H_2O$; — $FeAl\bar{A}_3$ + $\cdot OrO_2).\bar{A}$. — $Ag_2\bar{A} + H_2O$.

ylphosphorsäurechlorid $C_2H_5O.PO.Cl_2$. — *Bildung.* Aus äquivalenten OCl_3 und Alkohol; durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von 1 Mol. 2 Mol. Alkohol, nach den Gleichungen: $PCl_3 + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5O)_2PCl +$ $(C_2H_5O)_2PCl + Cl_2 = (C_2H_5O)POCl_2 + C_2H_5Cl$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265). OCl_3 und Phosphorsäureäther bei 110° (CHAMBON, *J.* 1876, 205). $(C_2H_5)_3PO_4$, = $3(C_2H_5.O)PO.Cl_2$. — In Wasser unlösliches Oel, siedet im Wasserstoff-167°; zersetzt sich mit Wasser in HCl und Aethylphosphorsäure (WICHELHAUS). i 160° in C_2H_5Cl, $POCl_3$ und P_2O_5 (CH.)

›hosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PO_3S$. — *Bildung.* Aus $PSCl_3$ und absohol (CARIUS, *A.* 119, 291); aus $PSCl_3$ und $C_2H_5.NaO$ (CHEVRIER, *Z.* 1869, $PSBr_3$ und Alkohol (MICHAELIS, *B.* 5, 4). — Flüssig, riecht nach Terpentinöl; unlöslich; nur mit Wasserdampf destillirbar. Concentrirte Schwefelsäure bildet te der Meta- und Pyrophosphorsäure (CARIUS).

liäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_3S$ entsteht, neben dithiophosphorsaurem i der Einwirkung von P_2S_5 auf Alkohol. $5C_2H_5.OH + P_2S_5 = (C_2H_5)_2PHO_3S$ $PO_2S_2 + 2H_2S$ (CARIUS, *A.* 112, 196). Sie ist ein stark sauer reagirendes, Ihre Salze sind sehr beständig.

ithylphosphorsäure $C_2H_5.PH_2O_3S$ entsteht aus $PSCl_3$ und Alkohol. — In löslichen und darin untersinkendes Oel; lässt sich nur im Dampfstrome destil-EZ, *J.* 1847/48, 695; CHEVRIER, *Z.* 1869, 413). — $Ba.C_2H_5PSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (CL.)

ophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3POS_3$. — *Bildung.* Aus P_2S_5 und Alko-:s, *A.* 112, 289). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Durch Behandeln mit em Kaliumsulfhydrat entsteht daraus das Kalisalz der

odiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$. Die freie Säure bildet eine zähe, e Flüssigkeit.

iophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PS_4$ erhält man durch Mercaptan (oder ecksilbermercaptid) und P_2S_5 (CARIUS, *A.* 112, 199). Beim Behandeln mit alko-KHS entsteht daraus das Kalisalz der

iodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHS_4$. Die freie Säure krystallisirt in gelben 'ARIUS, *J.* 1861, 583).

mphosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PO_2Se_2$ entsteht aus P_2Se_5 und absohol. — Dickflüssiges, schweres Oel, das allmählich durch Wasser zersetzt wird 4. 124, 57).

osphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_4P_2O_7$. — *Bildung.* Aus C_2H_5J und pyrophosn Silber. — Nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser leicht lösliche Flüssig-Gew. = 1,172 bei 17° (CLERMONT, *A.* 91, 375).

opyrophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_4P_2O_5S_2$ entsteht bei der Einwirkung I_2SO_4 auf thiophosphorsaures Aethyl: $2(C_2H_5)_3PO_3S + 2H_2SO_4 = (C_2H_5)_4P_2O_5S_2$ $HSO_4 + H_2O$ (CARIUS). — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser ziemlich bt mit alkoholischem Kali: $(C_2H_5)_3KP_2O_5S_2$.

lopyrophosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_4P_2O_4S_3$ entsteht aus $P_2S_3Br_4$ und Alkohol (MICHAELIS, *B.* 5, 8).

Pentathiopyrophosphorsaures Aethyl $(C_2H_5)_4P_2O_2S_5$ bildet bei 71,2° s Krystalle, die leicht in Dithiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$ übergehe *J.* 1861, 586).

Metaphosphorsäureäthyläther $C_2H_5.PO_3$ erhielt CARIUS (*J.* 1861, 586) 100° siedende Flüssigkeit, bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Bleimetaphosp geht durch Wasser in Aethylphosphorsäure über.

Thiometaphosphorsäureäthyläther $C_2H_5PO_2S$ entsteht bei anhaltenden von $(C_2H_5)_3PO_3S$ mit conc. H_2SO_4.

8. Isoamylphosphorsäure $(C_5H_{11}O)PO(OH)_2$. — *Bildung.* Aus Fuselöl dicker H_3PO_4. — Die Säure krystallisirt, ihre Salze sind meist schwer löslich *A.* 99. 57). — $Ba.C_5H_{11}.PO_4$ Schuppen. — PbĀ pulveriger Niederschlag. — CuĀ — Ag_2Ā Niederschlag.

Diisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11}O)_2PO(OH)$. — *Bildung.* Aus Fuselöl phosphor (KRAUT, *A.* 118, 102). — $Ca.[PO_4(C_5H_{11})_2]_2$, lange Nadeln. 100 Thle. H 18° 1,605 Thle. und bei 100° nur 0,873 Thle. des Salzes. — $AgPO_4(C_5H_{11})_2$, $AgPO_4(C_5H_{11})_2.HPO_4(C_5H_{11})_2$.

Thiophosphorsäureamyläther $(C_5H_{11})_3PO_3S$. — *Bildung.* Aus PSC triumamylat. — Flüssig, destillirt unzersetzt im Dampfstrome; spec. Gew. = ((CHEVRIER, *Z.* 1869, 413).

Thioisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11})_2PH_2O_3S$ entsteht aus Isoamylalkoho (CHEVRIER).

Dithiodiisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11})_2PHO_2S_2$ entsteht, neben pe phorsaurem Isoamyl $(C_5H_{11})_3PS_4$, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Iso (KOWALEVSKY, *A.* 119, 303). — Die Säure ist ein Syrup. Ihre Salze sind und schmelzen unter 100°. — $Pb[(C_5H_{11})_2PO_2S_2]_2$, monokline Prismen ode Schmelzpunkt: 70°.

Perthiophosphorsäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3PS_4$ gelb, dickflüssig und : oberhalb 100° unter Bildung von Isoamylsulfid.

9. Phosphorigsäureäther.

1. Methylphosphit-Platinchlorür $(CH_3)_3PO_3.PtCl_2$. — *Bildung.* Aus H $PCl_3.PtCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101). — Orangegelbe Nadeln.
$2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2$; — $2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$ (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18,

Methylphosphorige Säure $CH_3.PH_2O_3$. — *Bildung.* Aus Holzgei (SCHIFF, *A.* 103, 164). — Fadenziehender Syrup. Mischt sich schwer mit A Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser und auch schon bei längerem S wässrigen Lösung in Holzgeist und Phosphite. Sie sind meist amorph. — Ca + $2H_2O$. — $BaĀ_2$.

2. Phosphorigsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PO_3$ (RAILTON, *A.* 92, 348). — *Dars* 180—200° entwässertes Natriumalkoholat wird mit wasserfreiem Aether übergossen weise mit PCl_3 versetzt. Man decantirt, verjagt den Aether im Wasserbade und Oelbade, indem fortwährend trockner Wasserstoff durch die Retorte geleitet wird (Zi *A.* 175, 10). — Unangenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 191° (bei 188° stoffstrome), spec. Gew. = 1,075 (R.). Zerfällt mit Kalilauge in Alkohol und saures Salz. Absorbirt direkt Sauerstoff, dabei in phosphorsaures Aethyl übe PCl_5 bildet: $PO(OC_2H_5)Cl_2$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 20 wirkt auf phosphorigsaures Aethyl ein unter Bildung von Diäthylphosphor $P(C_2H_5)_3O_3 + Br_2 = C_2H_5Br + (C_2H_5O)_2POBr$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 26
Verhalten des phosphorigsauren Aethyls: ZIMMERMANN. — Beim Behande phorigsauren Aethyls mit wenig Baryt entsteht das krystallisirte Barytsalz de phosphorigen Säure $[(C_2H_5)_2PO_3]_2Ba$, und durch mehr Baryt ein amorphes scheinlich $(C_2H_5)PO_3Ba$ (RAILTON).

Aethylphosphit-Platinchlorür $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$. — *Bildung.* Au (das beim Erhitzen von Platinschwamm mit PCl_5 gebildet wird) und absolut — Gelbe Prismen, Schmelzp.: 83°. Aus der alkoholischen Lösung wird durch S erst beim Kochen, alles Chlor als AgCl gefällt. Die Lösung der Verbindun absorbirt C_2H_4, CO, wobei die öligen Körper $2[(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2].C_2H_4$; $(C_2H_5)_3P$

…. Ebenso erhält man die ölige Verbindung $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.PCl_3$, welche sich … absolutem Alkohol umsetzt in Salzsäure und $2(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$.

Aus der ätherischen Lösung des Aethylphosphit-Platinchlorürs fällt Ammoniakgas … Krystalle von $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$.

Verhalten von $(C_2H_5O)_3P.PtCl_2$ gegen Zink, Aetzkali: SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101 … 148.

$2[(C_2H_5)_3PO_3].PtCl_2$ Prismen; — $2[(C_2H_5)_3PO_3].PtCl_2.2NH_3$ (*Bl.* 18, 158). —

$P(OC_2H_5)_3.2PtCl_2$. *Bildung.* Aus $PCl_3.2PtCl_2$ und Alkohol (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Geht beim Behandeln mit Anilin in $2C_6H_7N.PtCl_2$ über.

Aethylphosphorige Säure $C_2H_5PH_2O_3$. — *Darstellung.* Man giefst tropfenweise PCl_3 … überschüssigen Alkohol (von 36°), verdunstet die Lösung im Vacuum und sättigt mit $BaCO_3$ … WURTZ, *A.* 58, 72). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — $Ba(C_2H_5PHO_3)_2$, amorph. — PbA_2, glänzende Flitter, löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid der äthylphosphorigen Säure $C_2H_5POCl_2$. — *Bildung.* Aus PCl_3 … absoluten Alkohol (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 343). Aus PCl_3 und Phosphorigsäureäther; … überschüssigen Phosphorigäther tritt Zersetzung in C_2H_5Cl, P und $(C_2H_5)_3PO_4$ ein (CHAMBON, *J.* 1876, 205). — Flüssig, siedet unter unbedeutender Zersetzung bei 117,5° …; spec. Gew. = 1,30526 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, … 37, 346). — Zerfällt mit Wasser in HCl und H_3PO_3. Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5POCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br$. — Zerfällt beim Erhitzen auf 165° in C_2H_5Cl, P, PCl_3 und P_2O_5 (CHAMBON). — PCl_5 bildet $POCl_3$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, … *J.* 1876, 206).

Diäthylphosphorige Säure. Das Chlorid $(C_2H_5)_2PO_2Cl$ — eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit — soll bei der Einwirkung von 1 Mol. PCl_3 auf zwei Moleküle Alkohol entstehen. Es giebt mit Chlor Chloräthyl und das Chlorid der Aethylphosphorsäure $C_2H_5PO_2Cl_2$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264).

Diäthylpyrophosphorige Säure. Zinksalz $(C_2H_5)_2P_2O_5Zn$ entsteht aus Zinkäthyl … P_2O_3 bei 140° (DILLING, *Z.* 1867, 266).

Perthiophosphorigsaures Aethyl $(C_2H_5)_3PS_3$. Entsteht neben dem Chlorid der äthylphosphorigen Säure aus PCl_3 und Mercaptan C_2H_5SH (MICHAELIS, *B.* 5, 7). — Flüssig. Siedep.: 240—280°; spec. Gew. = 1,24 bei 12° (M.) Zerfällt mit Wasser in H_3PO_3 und $C_2H_5.SH$. Nach CLAESSON (*Bl.* 25, 185) ist dieser Aether nicht flüchtig und … sich beim Erhitzen in P und $(C_2H_5)_2S_2$.

Aethylthiophosphorigsäurechlorür $(C_2H_5)PSCl_2$. — Flüssig, Siedep.: 172—175°; spec. Gew. = 1,30 bei 12°; zerfällt mit Wasser in HCl, H_3PO_3, $C_2H_5.SH$ (MICHAELIS, … 5, 6).

3. Isobutylphosphorige Säure: Chlorid $C_4H_9PO.Cl_2$. — Siedep.: 154—156°; spec. Gew. = 1,191 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 347).

4. Phosphorigsäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3PO_3$. — *Bildung.* Aus PCl_3 und $C_5H_{11}ONa$. — Siedet bei 236° im Wasserstoffstrome (RAILTON, *A.* 92, 350).

Isoamylphosphit und Platinchlorür. $(C_5H_{11})_3PO_3.PtCl_2$; $(C_5H_{11})_2HPO_3Pt.N_2H_5Cl$ … *Bl.* 18, 151).

Diisoamylphosphorige Säure $(C_5H_{11})_2PHO_3$ entsteht neben isoamylphosphoriger Säure $C_5H_{11}PH_2O_3$ bei der Einwirkung von PCl_3 auf Fuselöl (WÜRTZ, *A.* 58, 75). Erstere … eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 0,967 bei 19,5°. Sie löst … kaum in verdünnter Sodalösung und wird dadurch von der isoamylphosphorigen Säure getrennt. — Letztere ist ein in Wasser untersinkendes Oel. Ihre Salze zersetzen … leicht und krystallisiren nicht.

Chlorid der isoamylphosphorigen Säure $C_5H_{11}POCl_2$. — *Bildung.* Aus PCl_3 und Fuselöl. — Siedep.: 173°; spec. Gew. 1,109 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 348).

10. Arsensäureäther.

1. Arsensäuremethyläther $(CH_3)_3AsO_4$. — *Bildung.* Aus CH_3J und Ag_3AsO_4 (CRAFTS, … 14, 99). — Siedep.: 213—215°, spec. Gew. = 1,5591 bei 14,5°.

2. Arsensäureäthyläther $(C_2H_5)_3AsO_4$. — Siedep.: 235—238°; spec. Gew. = 1,3264 … 0°. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Arsensäure.

Eine Aethylarsensäure wird nicht gebildet (CRAFTS; SCHIFF, *A.* 111, 370).

3. **Arsensäureisoamyläther** $(C_5H_{11})_3AsO_4$ siedet selbst im Vacuum nicht un (CRAFTS).

11. Arsenigsäureäther.

1. **Arsenigsäuremethyläther** $(CH_3)_3AsO_3$. — Siedep.: 128—129°; spec. Gew. = bei 9,6° (gegen Wasser von 4°) (CRAFTS, *Bl.* 14, 104).

2. **Arsenigsäureäthyläther** $(C_2H_5)_3AsO_3$. — *Bildung.* Aus C_2H_5J und Silber aus $AsCl_3$ (aber nicht AsJ_3) und $C_2H_5.ONa$; durch Erhitzen von Kieselsäureaetl As_2O_3 auf 200°. Entsteht nicht aus $AsCl_3$ oder As_2O_3 und Alkohol (CRAFTS). — bei 165—166°; spec. Gew. = 1,224 bei 0° (gegen Wasser von 4°). Wird durch sofort gespalten; eine Aethersäure entsteht dabei nicht. Verbindet sich mit As($AsBr_3$.

3. **Arsenigsäureisoamyläther** $(C_5H_{11})_3AsO_3$. — Siedet unter theilweiser Zer bei 288° (CRAFTS).

12. Borsäureäther.

(SCHIFF, *A. Spl.* 5, 154).

Die Borsäureaether entstehen bei der Einwirkung von Chlorbor auf die A (EBELMEN, BOUQUET, *A.* 60, 251); bei der Destillation von Borax mit ätherschwefe Salz (ROSE, *J.* 1856, 574); beim Erhitzen von Kieselsäureaethern mit B_2O_3 (EB *A.* 57, 319). — Man stellt sie dar durch Erhitzen der Alkohole mit B_2O_3 im Digest gebildete Aether wird abdestillirt, durch conc. H_2SO_4 von freien Alkohol befr rektificirt (SCHIFF). — Die Aether sind flüssig, brennen mit grüner Flamme und durch Wasser sofort in Borsäure und Alkohol zerlegt. Mit B_2O_3 erhitzt, gehen saure Aether über, welche aber beim Erhitzen mit Alkoholen wieder neutral basische) Aether bilden. Wendet man im letzteren Falle verschiedene Alkohole entstehen gemischte Aether.

Borsaures Silber und Jodäthyl giebt keinen Borsäureaether (NASON, *A.* 10

1. **Borsäuremethyläther** $(CH_3)_3BO_3$. (Vergl. EBELMEN, BOUQUET.) — Siede spec. Gew. = 0,940 bei 0°. Giebt beim Erhitzen mit B_2O_3:

Monomethylborat $(CH_3)BO_2$. Dickflüssig, zersetzt sich bei 160° unter Absc von $(CH_3)_3BO_3$; beim Erhitzen bis auf 250° bleibt $(CH_3)B_3O_5$, eine zähe Masse, d Erkalten glasig erstarrt.

2. **Borsäureäthyläther** $(C_2H_5)_3BO_3$. — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; bei 26,5°. Giebt mit B_2O_3 erhitzt:

Monäthylborat $C_2H_5BO_2$ — eine syrupöse Flüssigkeit, die auch beim Erhit B_2O_3 mit Alkohol entsteht. Sie siedet nicht unzersetzt, zieht begierig Wasser an und det sich mit Alkohol sofort zu Triäthylborat: $3C_2H_5BO_2 + 3C_2H_5.OH = 2B(C_2H$ $+ B(HO)_3$. Bei 200° zerfällt Monoäthylborat in Triäthylborat und **Aethyltri** $4C_2H_5BO_2 = (C_2H_5)_3BO_3 + C_2H_5B_3O_5$. Letzteres ist eine dem arabischen Gumi liche Substanz, die sich bei 300° nicht zersetzt; sie zerfällt mit Wasser in Alkol Borsäure und giebt, mit absolutem Alkohol gekocht, Triäthylborat.

Methyldiäthylborat $(CH_3)(C_2H_5)_2BO_3$. — *Bildung.* Aus CH_3BO_2 und al Alkohol bei 100°. — Siedep.: 100—105°; spec. Gew. = 0,904 bei 0°.

3. **Borsäure(normal-)propyläther** $(C_3H_7)_3BO_3$. — Siedep.: 172—175°; spec. (0,867 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1874, 498).

Borsäureisopropyläther $(C_3H_7)_3BO_3$. Siedep.: 140° (cor.) (COUNCLER, *J.* 18, 389).

4. **Borsäureisobutyläther** $(C_4H_9)_3BO_3$. — *Bildung.* Aus Isobutylalkohol m bei 160—170° (COUNCLER, *J. pr.* [2], 18, 382). — Siedep.: 212°. Wird von NH angegriffen, auch nicht von Anilin bei 200°. — P_2S_5 wirkt beim Erwärmen sehr he und liefert ein nicht flüchtiges Oel $(C_4H_9S)_3B$ (?), das mit Wasser in Borsäure u butylmercaptan zerfällt.

5. **Borsäureisoamyläther** $(C_5H_{11})_3BO_3$. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 0,872 be

Monoisoamylborat $(C_5H_{11})BO_2$. Dickes Oel; spec. Gew. = 0,971 bei 0°.

ylisoamylborat $(C_5H_{11})(C_2H_5)_2BO_3$. Siedep.: 173—175°; spec. Gew. = 0,858

yldiisoamylborat $(C_5H_{11})_2(C_2H_5)BO_3$. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 0,876

iurecapryläther (secund.) $(C_8H_{17})_3BO_3$ (?). (COUNCLER, *J. pr.* [2], 18, 390).

ocetylborat $(C_{16}H_{33})BO_2$. Schmilzt bei 58°.

13. Kieselsäureäther.

(FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5).

erhält dieselben durch Sättigen der Alkohole mit Chlorsilicium (EBELMEN,). Sie entstehen ferner beim Behandeln der Natriumalkoholate mit Fluorsili- PPERT, *B.* 8, 713). Jodsilicium verbindet sich bei 100° mit Aether $(C_2H_5)_2O$ ht mit Alkohol — zu kieselsaurem Aethyl (FRIEDEL, *B.* 5, 327). — Bei der von Wasser auf neutrale Kieselsäureaether entstehen saure Aether. Durch m werden Aetherchloride gebildet, die sich mit Alkoholen in HCl und vier- ieselsäureäther umsetzen. Durch Zinkäthyl und Natrium wird den Kiesel- Sauerstoff entzogen (s. Siliciumalkyle).

lsäuremethyläther $(CH_3)_4SiO_4$. Siedep.: 120—122°; spec. Gew. = 1,0589 bei 0°.

selsaures Hexamethyl $(CH_3)_6Si_2O_7$. Entsteht, neben dem vierbasischen Aether, nd Holzgeist. — Siedep.: 201—202,5°; spec. Gew. = 1,1441 bei 0°.

chlorhydrin des kieselsauren Methyls $(CH_3)_3SiO_3Cl$. — *Bildung.* Entsteht leichung: $3(CH_3)_4SiO_4 + SiCl_4 = 4(CH_3)_3SiO_3Cl$, beim Erhitzen von (3 Mol.) m Methyl mit (1 Mol.) $SiCl_4$ auf 150°. — Aetherisch riechende Flüssigkeit; der Luft. Siedep.: 115,5°; spec. Gew. = 1,1954 bei 0°.

orhydrin $(CH_3)_2SiO_2Cl_2$. — *Bildung.* $(CH_3)_4SiO_4 + SiCl_4 = 2(CH_3)_2SiO_2Cl_2$. : 98—103°; spec. Gew. = 1,2595.

lorhydrin $(CH_3)SiOCl_3$. — *Bildung.* 3 Moleküle $(CH_3)_2SiO_2Cl_2$ werden mit $SiCl_4$ auf 220° erhitzt. — Siedep.: 82—86°.

lsäureäthyläther $(C_2H_5)_4SiO_4$. — Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,933 bei 20°. rme: OGIER, *Bl.* 32, 118. Wird durch Wasser langsam zersetzt, unter Ab- von Kieselsäure.

lsaures Diäthyl $(C_2H_5)_2SiO_3$. Flüssig, siedet bei 360°; spec. Gew. = 1,079 d

selsaures Hexaäthyl $(C_2H_5)_6Si_2O_7$. Siedep.: 235—237°, entstehen neben dem en Aether aus $SiCl_4$ und Alkohol. — Der dikieselsaure Aether ensteht Si_2OCl_6 und Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 147, 362). Wird seine äthe- ung mit Ammoniakgas gesättigt, so entstehen: $(C_2H_5)_5Si_2O_6(NH_2)$, ein im Va- 280° siedendes Oel, und $(C_2H_5)_4Si_2O_5(NH_2)_2$ (TROOST, HAUTEFEUILLE, *A. ch.*

em kieselsauren Diäthyläther polymerer Körper $[(C_2H_5)_2SiO_3]_4$ entsteht aus hlorid $Si_4O_4Cl_8$ und absolutem Alkohol. Es ist eine bei 270—290° siedende ; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; Dampfdichte = 19,54 bei 350°. Mit Ammoniakgas, her Lösung, erhält man daraus $(C_2H_5)_7Si_4O_{11}NH_2$ und $(C_2H_5)_6Si_4O_{10}(NH_2)_2$ HAUTEFEUILLE).

hydrine: $(C_2H_5)_3SiO_3Cl$. Entsteht aus dem neutralen Aether — außer durch it $SiCl_4$ — auch bei der Einwirkung von Salzsäure oder Chloracetyl. Siedep.: — $(C_2H_5)_2SiO_2Cl_2$. Siedep.: 136—138°; spec. Gew. = 1,144 bei 0°. — $(C_2H_5)SiOCl_3$. 4°; spec. Gew. = 1,241 bei 0°.

schte Aether. *Bildung.* Aus den Chlorhydrinen und Alkoholen.

yltriäthyläther $(C_2H_5)_3CH_3.SiO_4$. Siedep.: 155—157°; spec. Gew. = 0,989 bei 0°.

thyldiäthyläther $(C_2H_5)_2(CH_3)_2SiO_4$. Siedep.: 143—147°.

thyläthyläther $(C_2H_5)(CH_3)_3SiO_4$. Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°.

lsaures Propyl $(C_3H_7)_4SiO_4$. Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 0,915 bei 18°. Erhitzen des Aethers mit Chlorsilicium auf 160° entstehen: $(C_3H_7)_3SiO_3Cl$; —210°: spec. Gew. = 0,980; — $(C_3H_7)_2SiO_2Cl_2$; Siedep.: 185—188°; spec. Gew. AHOURS, *J.* 1874, 497).

4. **Kieselsaures Isobutyl** $(C_4H_9)_4SiO_4$. Siedep.: 256—260°; spec. Gew. = 0 (CAHOURS, *J.* 1874, 349).

5. **Kieselsaures Isoamyl** $(C_5H_{11})_4SiO_4$. Siedep.: 322—325°; spec. Gew. = 0 (EBELMEN).

Dimethyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(CH_3)_2SiO_4$. Siedep.: 225—235°.

Aethyltriisoamyläther $(C_5H_{11})_3(C_2H_5)SiO_4$. Siedep.: 280—285°; spe 0,913 bei 0°.

Diäthyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(C_2H_5)_2SiO_4$. Siedep.: 245—250°; spe 0,915 bei 0°.

Triäthylisoamyläther $(C_5H_{11})(C_2H_5)_3SiO_4$. Siedep.: 216—225°.

14. Titansäureäther.

(DEMARÇAY, *J.* 1875, 462.)

Die Verbindung $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2.C_2H_6O$ entsteht bei der Einwirkung von $TiCl_4$ auf 4 Moleküle absoluten Alkohol. Sie bildet bei 105—110° schmelzend welche durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man sie mit Natriumalkoh hält man den unbeständigen Titansäureäther $(C_2H_5)_4TiO_2$, welcher in lan krystallisirt und mit Wasser sofort Titansäure abscheidet.

Aethyltitantrichlorid $(C_2H_5)TiOCl_3$ erhält man beim Destilliren vor Aether $(C_2H_5)_2O$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 14, 98). — Der Körper krystallisirt, 76—78° und siedet bei 186—188° (cor.) (BEDSON, *A.* 180, 235).

Bei der Einwirkung von $TiPCl_9$ oder $TiPCl_7O$ auf Alkohole entstehen d dungen $(CH_3O)_3TiCl.PH_3O_4$, $(C_2H_5O)_3.TiCl.PH_3O_4$. Es sind gummiartige I durch Wasser in HCl und $(C_2H_5O)_2TiO.PH_3O_4$ u. s. w. zerfallen. Die letztere ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol (WEHRLIN, G 30, 248).

Zirkonchlorid setzt sich mit Alkohol um in Chloräthyl und Zirkonerde (H *A.* 181, 235).

15. Wolframsäureäther.

Bei der Einwirkung von Wolframoxychlorid $WoOCl_4$ auf absoluten Alk man ein weifses, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliches, amorphes Pulver 2W (MALY, *A.* 139, 240). — Wolframsaures Silber bildet mit Jodäthyl: AgJ, (C WoO_3 (GÖSSMANN, *A.* 101, 218).

IV. Einfache und gemischte Aether.

Dieselben können betrachtet werden als Verbindungen der Alkohole unter si durch den Sauerstoff zwei gleiche Alkoholradikale zusammengehalten, so ei einfachen Aether, bei verschiedenen Radikalen die gemischten Aether. sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Alkoholjodüre; bei der Einw Jodäthyl (BERTHELOT, *A.* 92, 351) oder überhaupt Aether unorganischer Sä STEIN, *A.* 112, 121) auf Natriumalkoholate und beim Erhitzen der Alkohole trirter Schwefelsäure. Im letzteren Falle ist die Reaktion eine continuirliche u nach den Gleichungen: 1. $C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Die gebild schwefelsäure wird aber in höherer Temperatur von dem Alkohol zersetzt. 2. $+ C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$. Aether und Wasser destilliren über, die gesetzte Schwefelsäure wirkt auf ein ferneres Molekül Alkohol u. s. f. Theoret daher eine kleine Menge Schwefelsäure zur Umwandlung einer unbegrenzten kohol in Aether dienen, wenn nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zum Th würde (WILLIAMSON, *A. ch.* [3] 40, 98).

Die einfachen und gemischten Aether sind Flüssigkeiten, leichter als W darin wenig oder gar nicht löslich. Sie sind von grofser Beständigkeit: Amn kalien und verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. Ebenso PCl_5 in der Kält entwickelt keinen Wasserstoff, wenn die Aether rein, d. h. alkohol- und was Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit den Aethern zu Aetherschw Schwefelsäureanhydrid bildet schwefelsaure und isäthionsaure Aether. Aeth mären Radikalen werden von 1- oder 2procentiger Schwefelsäure bei 150°

Aether mit secundären oder ungesättigten Radikalen zerfallen aber, bei gleicher ing, in Alkohole (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Phosphorsäureanhydrid wirkt nicht petersäure und Chromsäure wirken oxydirend. Chlor wirkt lebhaft ein unter von Substitutionsprodukten. Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas die Aether in Al-d Jodür. Aus einem gemischten Aether tritt das kohlenstoffärmere Radikal als is: $(C_4H_7)O(C_2H_5) + HJ = C_2H_5J + C_4H_7.OH$. Namentlich bei CH_3-haltigen tritt diese Reaktion leicht ein (SILVA, *B.* 8, 1352; 9, 852). Die Aether verbinden kt mit einigen Metallchloriden.

A. Einfache Aether.


$(C_nH_{2n+1})_2O$.

hyläther $(CH_3)_2O$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Holzgeist mit Borsäure-. — *Darstellung.* 1,3 Thl. Holzgeist werden mit 2 Thln. conc. H_2SO_4 auf 140° er-n leitet das Gas in conc. H_2SO_4 (welche davon 600 Vol. absorbirt) und tropft in die ure Lösung das gleiche Volumen Wasser (ERLENMEYER, KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699). ung im Groſsen: TELLIER, *J.* 1877, 1157. — Gas, siedet bei — 23,65° (REGNAULT, 70); spec. Gew. = 1,617 (gegen Luft). Verbindet sich mit Salzsäuregas zu der edenden Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ (FRIEDEL, *Bl.* 24, 160, 241).

ormethyläther $CH_2Cl.OCH_3$ (FRIEDEL, *Bl.* 28, 171). Siedep.: 59,5° bei 759 mm. sich mit Wasser in HCl, Holzgeist und Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Ammoniak lt ihn in Hexamethylenamin. Kaliumacetat liefert ein bei 117—118° siedendes $CH_2(OC_2H_3O)(OCH_3)$, das durch Wasser und Alkalien, wie der Chlormethyläther, ird.

hlormethyläther $(CH_2Cl)_2O$. Siedep.: 105°; spec. Gew. = 1,315 bei 20°. Zersetzt i Kochen mit Wasser in HCl, Trioxymethylen und Ameisensäure (BUTLEROW, *Z.* 8).

rachlormethyläther $(CHCl_2)_2O$. Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,606 bei 20°.

chlormethyläther $(CCl_3)_2O$. Siedep.: 100°; spec. Gew. = 1,597. Die Dampf- 4,67 (REGNAULT, *A.* 34, 29) entspricht nur der halben Molekularformel. Es offenbar beim Destilliren eine Spaltung ein (etwa $C_2Cl_6O = CCl_4 + COCl_2$) und ich daraus der auffallend niedere Siedepunkt des Körpers.

hyläther (Schwefeläther) $(C_2H_5)_2O$. — *Bildung.* Aus Alkohol und HCl, HBr bei 200—240°; beim Erhitzen von Alkohol mit $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, omalaun auf 300° entsteht Aether (REYNOSO, *A. ch.* [3] 48, 385) $C_2H_5.OH + HCl$ l + H_2O und $C_2H_5Cl + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + HCl$. Auf der gleichen Ursache ie Einwirkung der Salze, da diese bei der hohen Temperatur etwas Säure ver-ei der Destillation von Alkohol mit Phosphorsäure oder Arsensäure wird Aether — Aus Jodäthyl und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GREENE, *Bl.* 29, 458).

rstellung. Man mengt 9 Thle. conc. H_2SO_4 mit 5 Thln. Weingeist (von 90%), er-um Kochen und lässt langsam Alkohol nachfließen, wobei die Temperatur der siedenden ig zwischen 130—140° gehalten werden muss. Der überdestillirte Aether wird, zur ung von SO_2, mit Kalkmilch geschüttelt und rektificirt. Die letzten Spuren beigemeng-ssers oder Alkohols entfernt man durch wiederholtes Schütteln mit Chlorcalciumlösung stilliren über Natrium oder P_2O_5.

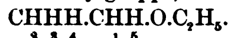
ep.: 34,97° (REGNAULT); spec. Gew. = 0,7360 bei 0°; = 0,7185 bei 17,5° (HAGER). Aether erstarrt nicht bei — 100° (MITCHELL, *A.* 37, 356; FRANCHIMONT, *B.* Sein Dampf ist sehr schwer und fließt noch leichter als Kohlensäuregas an den der Gefäße herunter; er bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Bei 17,5° Thle. Wasser 1 Thl. Aether und 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser. 100 Thle. ab-ether lösen bei 12° 2 Vol. Wasser (NAPIER, *Bl.* 29, 122). Die Gegenwart von im Aether erhöht diese Löslichkeit. Schüttelt man Aether mit dem gleichen CS_2, so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser. Ein Stückchen mit Aether übergossen färbt sich nach 24 Stunden gelblich, und ebenso der ri Gegenwart von Alkohol (BÖTTGER, *F.* 11, 463). — Löslichkeit des Aethers in zsäure: DRAPER, *J.* 1877, 76. — Platinmohr, Chromsäure oder Salpetersäure oxy-i Aether zu Essigsäure. PCl_5 wirkt erst bei 180° ein. Mit conc. H_2SO_4 ver-rh der Aether zu Aethylschwefelsäure. Aether mit Wasser und einer kleinen $_2SO_4$ auf 150—180° erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Aether it HJ gesättigt, giebt mit Leichtigkeit C_2H_5J (SILVA, *B.* 8, 904). Einathmen bewirkt der Aether Gefühllosigkeit.

Hofmann's Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Thl. Aether 3 Thln. Weingeist. — Der Aether löst Fette, Alkaloïde u. s. w.

Hydrat $C_4H_{10}O.2H_2O$. — *Bildung.* Entsteht als fester Anflug beim Filtriren ätherischen Lösung (TANRET, *Bl.* 30, 505). — Existirt nur unterhalb — 3,5°.

Additionsprodukte des Aethers. — $BeCl_2.2C_4H_{10}O$. Große Prismen (ATTERB *B.* 9, 858). — $HgBr_2.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $AlBr_3.C_4H_{10}O$ (NICKLÈS). — Aluminium und Jod giebt Aether die Verbindung $AlJ_3.Al(C_2H_5O)_3$ (S. 94). — $TlCl_3.C_4H_{10}O + H_2O$. — $2TlBr_3.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS. *J.* 1864, 252). — $TiCl_4.C_4H_{10}O$. Krystallin Schmelzp.: 42—45°; Siedep.: 118—120°. Zerfällt rasch in $TiCl_3(OC_2H_5)$ (BEDSON, *A.* 180, — $SnCl_4.C_4H_{10}O$ (KULLMANN, *A.* 33, 106 und 192; LEWY, *J. pr.* 36, 146) — $SnBr_4.C_4$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $3PCl_5.2C_4H_{10}O$. Blättchen. Löslich in Aether. Zersetzt heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure, ohne dass gl zeitig Aether frei wird. Entwickelt beim Erhitzen HCl und PCl_3 (LIEBERMANN, LANDSB *B.* 13, 690). — $VdOCl_3.C_4H_{10}O$. Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter 20°. durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). — $SbCl_5.C_4H_{10}O$. Schmelzp.: 68° (WILLI *B.* 9, 1134). — $SbBr_3.C_4H_{10}O$; — $SbBr_3.2C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 594). — $BiBr_3.C_4H_{10}O$ $2H_2O$. Sehr zerfließliche rhombische Prismen (NICKLÈS).

Substitutionsprodukte (LIEBEN, *A.* 111, 121; 146, 180; — ABELJANZ, *A.* 197; — JACOBSEN, *B.* 4, 215). Chlor wirkt sehr heftig auf Aether ein; man muss Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt Chlor den Wasserstoff nur in einer Aethylgruppe, und zwar in folgender Reihe:



CHHH.CHH.O.C₂H₅.
2 3 4 1 5

Monochloräther $CH_3CHCl.O.C_2H_5$. Entsteht auch beim Sättigen eines Gemenges Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure $CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = C_2H_4Cl.OC_2H_5 +$ (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 226). — Siedep.: 97—98°. Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in Aldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure). Natriumalkoholat bildet NaCl Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. Wasser zerlegt den Monochloräther in HCl und Aldehydätl $CH_3.CH.OH(OC_2H_5)$ (JACOBSEN).

Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$. Siedep.: 140—147°; spec. Gew. = 1,174 bei Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in HCl, Aethylschwefelsäure und Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$. — bildet C_2H_5Cl und andere Chloride (ABELJANZ). Mit Wasser auf 115—120° erhitzt, zer der Dichloräther in HCl und Chloraldehydäthylat $CH_2Cl.CH\langle^{OH}_{OC_2H_5}$, das durch fe Wirkung des Wassers in Alkohol, Chloraldehyd und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).C$ übergeht. Mit Natriumalkoholat entsteht zunächst Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$, beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat, im zugeschmolzenen Rohr, Aetl glykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. Ebenso wirkt Natriummethylat. Essigsa Silber bildet AgCl und $CH_2Cl.CH^{OC_2H_3O}_{OC_2H_5}$ (BAUER, *A.* 134, 176).

Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkäthyl unter Bildung Aethylchloräther $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$. Siedep.: 141°; spec. Gew. = 0,9735 bei Durch HJ entstehen daraus C_2H_5J und secundäres Butyljodür. Mit Natriumäthylat ents Butylenglykoldiäthyläther $CH_2(OC_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$. (Siedep.: 147°) (LIEBEN, *A.* 123, 133, 287). — Ueberschüssiges Zinkäthyl und Dichloräther liefern $CH_2(C_2H_5)CH(C_2H_5).O.C$ (Siedep.: 131,4° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°) (LIEBEN, *A.* 178, 14). Di Körper zerfällt mit HJ in C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, das sich aber nicht wie $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H$ sondern wie $CH_3.CHJ.C_4H_9$ verhält (s. Hexylalkohol, S. 100). Dichloräther und Zinkme geben $CH_2Cl.CH(CH_3)OC_2H_5$. (Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 0,9842 bei 0°).

Beim Behandeln von Dichloräther mit conc. Kalilauge entstehen zwei isomere dukte $C_4H_9ClO_2$, ein Körper $C_8H_{16}Cl_2O_3$ und daneben wenig Glykolsäure, aber ke Essigsäure.

α-$C_4H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH^{OH}_{C_2H_5}$ ist Chloraldehydalkoholat. Es siedet bei 93- und zerfällt beim Destilliren in H_2O und öliges, bei 163—165° siedendes $C_8H_{16}Cl_2O$ $\begin{matrix}CH_2Cl.CH\\CH_2Cl.CH\end{matrix}\rangle O\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$, welches durch conc. H_2SO_4 in Chloraldehyd und Alkohol (Aethylschwefelsäure) gespalten wird. Es ist dies dasselbe Condensationsprodukt, wel direkt aus Dichloräther und Kalilauge entsteht.

β-$C_4H_9ClO_2 = CH_2(OH)CHCl.O.C_2H_5$ ist Oxychloräther. Er siedet bei 151— und ist keiner Condensation fähig. Durch conc. H_2SO_4 wird er in HCl, Alkohol Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).CHO$ gespalten.

Ein isomerer Dichloräther ist der salzsaure Aldehyd $CH_3.CHCl.OCHCl.CH_3$ (sirbr Aldehyd).

Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$. Siedet nicht unzersetzt. Giebt mit Natriumalkoholat Dichloracetal $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$, das durch conc. H_2SO_4 in Alkohol und Dichloraldehyd gespalten wird. — Trichloräther aus Dichloracetal und PCl_5, siedet bei 167—168° (KREY, *J.* 1876, 475).

Setzt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° fort, so entstehen Tetra- und Pentachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim Arbeiten im Sonnenlicht gelingt es, sämmtlichen Wasserstoff zu verdrängen.

Tetrachloräther $CCl_3.CHClOC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Monochloräther und Chlor, bei Gegenwart von Jod (WÜRTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679); beim Behandeln von Chloralalkoholat $(CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5))$ mit PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 101, 435; PATERNO, PISATI, *J.* 1872, 303). — Siedet bei 189,7° (bei 758,7 mm); spec. Gew. = 1,4379 bei 0°; = 1,4182 bei 15,2°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr oder direkt mit conc. H_2SO_4 in Alkohol, HCl und Chloral. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal. Alkoholisches Kali bildet Trichlorvinyläthyläther $CCl_2:CCl.OC_2H_5$. Schwefelwasserstoff, durch Tetrachloräther (aus Aether bereitet) geleitet, giebt zwei flüchtige Verbindungen, die sich durch Alkohol trennen lassen. Zunächst krystallisirt $C_4H_6S_2O$ (Nadeln, bei 120—123° schmelzend), in den Laugen bleibt $C_4H_6Cl_2SO$ (Schuppen, bei 70—72° schmelzend) (MALAGUTI, *A.* 32, 29).

Pentachloräther. 1. $CCl_3.CCl_2.OC_2H_5$. Oel; spec. Gew. = 1,645 (JACOBSEN, *B.* 4, 217). Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyläthyläther (BUSCH, *B.* 11, 445). Siedet nicht unzersetzt bei 190—210°.

2. Ein isomerer Pentachloräther $CCl_3.CHCl.OCH_2.CH_2Cl$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Verbindung von Chloral und salzsaurem Glykol $CCl_3.CH(OH)OCH_2.CH_2Cl$. — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,577 bei 8° (HENRY, *B.* 7, 763).

Hexachloräther $CHCl_2.CHCl.OCHCl.CHCl_2$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf mit HCl gesättigten Dichloraldehyd. — Siedep.: 250° (PATERNO, PISATI, *J.* 1871, 508).

Octochloräther $C_4H_2Cl_8O$. — *Bildung.* Aus salzsaurem Aldehyd und Chlor, im Sonnenlicht. — Campherartig riechende Krystalle, sublimirbar (ROTH, *B.* 8, 1017).

Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$. Schuppen. Schmelzp.: 69° (REGNAULT, *A.* 34, 27); spec. Gew. = 1,900 bei 14,5° (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 4). — Zerfällt beim Sieden: $C_4Cl_{10}O = C_2Cl_4 + C_2Cl_3O.Cl$. Wird durch alkoholisches Schwefelkalium zerlegt: $C_4Cl_{10}O + 2K_2S = C_4Cl_6O + 4KCl + S_2$ (M.).

$C_4Cl_6O = CCl_2:CCl.O.CCl:CCl_2$ (?) Chloroxethose ist ein bei 210° siedendes Oel vom spec. Gew. = 1,652 bei 21°. Es verbindet sich im Sonnenlicht mit Chlor wieder zu Perchloräther, aber bei Gegenwart von Wasser oxydirt es sich zu Trichloressigsäure: $C_4Cl_6O + Cl_4 + 3H_2O = 2C_2HCl_3O_2 + 4HCl$ (M.).

$C_4Cl_6Br_4O$ entsteht aus Chloroxethose und Brom. Bei 96° schmelzende Krystalle.

Verhalten des Perchloräthers: MALAGUTI, *J.* 1855, 606. — Trocknes Brom verbindet sich in der Kälte mit Aether zu einem Oel, das unter 0° in chromrothen Blättern erstarrt. Diese sind $C_4H_{10}O.Br_3$; sie schmelzen bei 22°, zerfließen an der Luft und zersetzen sich beim Erhitzen mit Wasser auf 70—80° in HBr, $C_2H_5.Br$, Bromal und ein bei 170° siedendes, in Wasser unlösliches Oel $C_4H_5Br_3O_2$ (Verbindung von Aldehyd und Bromal) (SCHÜTZENBERGER, *A.* 167, 86).

Dibromäther $C_4H_8Br_2O = CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Vinyläthyläther und Brom (WISLICENUS, *A.* 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit, giebt mit Natriumalkoholat Monobromacetal $CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$.

Tetrabromäther $C_4H_6Br_4O = (CH_2Br.CHBr)_2O$ (?). — *Bildung.* Aus Aethylidenchlorid und (4 Atomen) Brom bei 100° (KESSEL, *B.* 10, 1671). — Syrup, raucht an der Luft, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destilliren. Mit Wasser wird HBr, aber kein Aldehyd gebildet.

Octobromäther $C_4H_2Br_8O = (CBr_3.CHBr)_2O$ (?). — *Bildung.* Beim allmählichen Erhitzen von Aethylidenoxychlorid mit (16 Atomen) Brom auf 100—210°, neben $C_2H_2Br_4$ und Perbromäther (KESSEL, *B.* 10, 1667). Beim Destilliren des Produktes geht erst $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 130—190°), dann $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 190—240°) und zuletzt $C_4Br_{10}O$ (Siedep.: 240—280°) über. — Dicke Flüssigkeit. Siedet bei 150—170 mm unzersetzt bei 172—175°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Erhitzen mit Wasser; es entsteht dabei als einzige flüchtige Säure HBr.

Perbromäther $C_4Br_{10}O$. — *Bildung.* S. Octobromäther. — Wurde nicht rein erhalten. Zerfällt mit H_2O in Tribromessigsäure.

Trichlordibromäther $C_4H_5Cl_3Br_2O = CCl_2Br.CClBr.OC_2H_5$. — *Bildung.* Au[illegible] [illegible] (Busch, *B.* 11, [illegible]). — Flüssig. erstarrt in der Ki[illegible] großen Krystallen, die [illegible] — [illegible] schmelzen.

β-**Jodäther** $CH_2J.CH_2.OC_2H_5$. [illegible] s. Glykol.

3. Propyläther $C_6H_{14}O$. Siedep.: [illegible] (Chancel, *A.* 151, 304; vgl. Lieb[illegible] *A.* 165, [illegible]).

Isopropyläther $C_6H_{14}O$. — *Bildung.* Aus Isopropyljodür und Silberoxyd (E[illegible] MEYER, *A.* 126, [illegible]). — Siedep.: [illegible].

4. Butyläther $C_8H_{18}O$. 1. Normaler. Siedep.: 140,5° bei 741,5 mm; spe[illegible] = 0,784 bei 0° (Lieben, Rossi, *A.* 165, 110).

2. Isobutyläther. Siedep.: [illegible]—104°.

3. Secundärer $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH\right)_2O$ entsteht aus salzsaurem Aldehyd und Zinkä[illegible] Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,756 bei 21°. Giebt mit conc. HJ auf 130° secundäres C_4H_9J (Kessel, *A.* 175, 50).

5. Isoamyläther $(C_5H_{11})_2O$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,7994 bei 0° (Wü[illegible] 1856, 564).

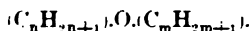
Pentyläther $C_{10}H_{22}O$. — *Bildung.* Aus dem Jodür des Methylisopropylc[illegible] und Ag_2O. — Siedep.: 163°. *Zersetzt* sich beim Erhitzen auf 180—200° in Amy[illegible] Amylenhydrat (Methylisopropylcarbinol) (Würtz, *A.* 129, 366).

6. Hexyläther $(C_6H_{13})_2O$. — *Bildung.* Aus secundärem $C_6H_{13}J$ (aus Man[illegible] Ag_2O. — Siedep.: 203,5—208,5° (Erlenmeyer, Wanklyn, *J.* 1863, 521).

7. Octyläther $(C_8H_{17})_2O$. Normaler. — *Bildung.* Aus (Heracleum-)Octyl[illegible] Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,8050 bei 17° (Möslinger, *A.* 185, 56).

8. Cetyläther $(C_{16}H_{33})_2O$. Blätter. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300° (Fridau, *A.*

B. Gemischte Aether.


$(C_nH_{2n+1}).O.(C_mH_{2m+1})$.

1. Methyläthyläther $CH_3.O.C_2H_5$. — *Bildung.* Aus Jodmethyl und Natri[illegible] holat oder C_2H_5J und CH_3ONa (Williamson, *A.* 81, 77); bei der Einwirkung vo[illegible] oxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Jodmethyl und Jodäthyl (Würtz, *J.* 18[illegible] Siedep.: 11°.

2. Methylpropyläther $CH_3.O.C_3H_7$. Siedep.: 49—52° (Chancel).

3. Aethylpropyläther. 1. Normaler $C_2H_5.O.C_3H_7$. Siedep.: 68—70° (Ch[illegible] 63—64° bei 748 mm (Brühl, *A.* 200, 177).

2. Aethylisopropyläther $C_3H_7.O.C_2H_5$. Siedep.: 54°; spec. Gew. = 0,744 (Markownikow, *A.* 138, 374). Zerfällt beim Erhitzen mit einprocentiger Schw[illegible] auf 150° in Weingeist und Isopropylalkohol (Eltekow).

4. Aethylbutyläther $C_4H_9.O.C_2H_5$. 1. Normaler. Siedep.: 91,7° bei 74[illegible] spec. Gew. = 0,7694 bei 0° (Lieben, Rossi, *A.* 158, 167).

2. Aethylisobutyläther $C_4H_9.O.C_2H_5$. Siedep.: 78—80°; spec. Gew. = [illegible] (Würtz, *A.* 93, 117).

5. Methylisoamyläther $CH_3.O.C_5H_{11}$. Siedep.: 92° (Williamson, *A.* 81, 80

6. Aethylisoamyläther $C_2H_5.O.C_5H_{11}$ (Williamson). Siedep.: 112°; spec. Gew. [illegible] bei 18° (Reboul, Truchot, *Z.* 1867, 439; Guthrie, *A.* 105, 37).

7. Aethylpentyläther aus Methylisopropylcarbinol $C_5H_{11}.O.C_2H_5$. Siedep.: 1[illegible] bei 742 mm; spec. Gew. = 0,759 bei 21° (Reboul, Truchot).

8. Propylamyläther $C_3H_7.O.C_5H_{11}$. Normaler. Siedep.: 125—130° (Chan[illegible]

9. Aethylhexyläther $C_6H_{13}.O.C_2H_5$. 1. Normaler. Siedep.: 134—137° Janeček, *A.* 187, 139).

s secundärem $C_8H_{17}Cl$ (aus Petroleum) und alkoholischem Kali. — Siedep.: spec. Gew. = 0,776 bei 13° (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 241; SCHORLEMMER, 6)).

merer $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ aus Dichloräther und Zinkäthyl. — Siedep.: 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0° (LIEBEN).

hylheptyläther $C_7H_{15}.O.CH_3$ aus Methylhexylcarbinol (aus Ricinusöl). Siedep.: °; spec. Gew. = 0,830 bei 16,5° (WILLS, *J.* 1853, 509).

ylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_2H_5$. 1. Normaler aus Heptyljodid. Siedep.: 165° m; spec. Gew. = 0,790 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 5).

Methylhexylcarbinol. Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,791 bei 16° (W.).

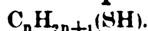
mylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_5H_{11}$ aus Methylhexylcarbinol. Siedep.: 220—221°; = 0,608 bei 20° (W.).

yloctyläther $C_8H_{17}.O.C_2H_5$. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 0,794 bei 17°.

ylcetyläther $C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 20° (BECKER, *A.* 102, 220).

mylcetyläther $C_{16}H_{33}.O.C_5H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 30° (BECKER).

V. Mercaptane.



$C_nH_{2n+1}(SH)$.

ercaptane sind Thioalkohole, d. h. Alkohole, in denen der Sauerstoff durch ertreten ist. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch einen mehr arakter, verbinden sich leicht mit Metalloxyden (z. B. mit HgO: *corpus mer- m*). Doch gehen sie auch Verbindungen mit (organischen) Säuren ein. Die sieden niedriger als die entsprechenden Alkohole und haben einen durch- , unangenehmen Geruch. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch ihr gegen concentrirte Schwefel- und Salpetersäure. Mit Ersterer entstehen keine schwefelsäuren analoge Verbindungen, sondern die Mercaptane werden oxy- $_5$.SH + H_2SO_4 = $(C_2H_5)_2S_2$ + SO_2 + $2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, etersäure, selbst überschüssige und rauchende, oxydirt nur den Schwefel, indem nsäuren entstehen: $C_2H_5.S^{II}H + O_3 = C_2H_5.S^{VI}O_2.OH$. Die Chloride dieser Sul- werden durch Zink und Salzsäure zu Mercaptanen reducirt (VOGT, *A.* 119, 152).



$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + 2H_2O + HCl.$$

rhält die Mercaptane beim Behandeln der Alkohole mit P_2S_5. Zu ihrer Dar- lässt man ein Alkoholjodür auf KHS einwirken oder destillirt eine Lösung von felsaurem Salz mit einer Lösung von KSH. — Die Metallverbindungen erhält aus den Mercaptanen und Metalloxyden. Die Quecksilberverbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Oder man fällt das Mercaptan alkoholischen Lösung eines Metallsalzes (Bleiacetat u. s. w.). Doch geht hier- en ein Theil der Säure des Metallsalzes in den Niederschlag ein (z. B. mit

ylmercaptan $CH_3.SH$. Siedep.: 20° (GREGORY, *A.* 15, 239).

hlormethylmercaptan CCl_3SCl. — *Bildung.* Man leitet Chlor in mit wenig versetzten Schwefelkohlenstoff, zerstört den gebildeten Chlorschwefel mit Wasser irt. — Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 146,5—148° (cor.); = 1,712 bei 12,8° (gegen H_2O von 0°). Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 200°, d Chlorschwefel. Beim Erhitzen mit Silber auf 160° entsteht $CSCl_2$. Mit Wasser hitzt zerfällt es in CO_2, HCl und S; ebenso, und zwar sehr leicht, durch Alkalien. petersäure (spec. Gew. = 1,2) wird es in Trichlormethylsulfonsäurechlorid über- ATHKE, *A.* 167, 195). Bei der Einwirkung von Kaliumsulfit entsteht ein trisul- salz $C(SH)(SO_3K)_3$.

ylmercaptan $C_2H_5.SH$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von mit SO_2 gesättigtem Alkohol im Rohre entstehen Mercaptan, Aethylschwefelsäure (ENDEMANN, *A.* und daneben Aether $(C_2H_5)_2O$ und freie Schwefelsäure. Wird auf 200° erhitzt sich noch Schwefel ab (PAGLIANI, *B.* 11, 155). — *Darstellung.* Kalilauge von w. wird mit H_2S gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen einer gleich starken

Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk aus dem Wasserbade destillirt (LIEBIG, *A.* 11, 14). enthält dann noch $(C_2H_5)_2S$ beigemengt (CLAESSON). Man bereitet C_2H_5SNa, verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in H_2O, entfernt durch Benzol das (C_2H und versetzt mit verdünnter H_2SO_4 (CLAESSON). — Durchdringend lauchartig riechende Flüs keit. Siedep.: 36,2°; spec. Gew. = 0,835 bei 21° (LIEBIG). Sehr wenig löslich in Was Krystallisirt beim Verdunsten am Glasstab (durch Bildung des Hydrates?). Brom wi nach der Gleichung: $C_2H_5.SH + 3Br = C_2H_5Br + HBr + BrS$ (FRIEDEL, LADENBU *A.* 145, 189). Eine alkoholische Lösung von $FeCl_3$ wird durch Mercaptan gebläut (RATH *A.* 161, 148). — Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,23 oxydirt zu thioäthylsulfonsaur Aethyl (S. 128); stärkere Salpetersäure erzeugt Aethylsulfonsäure.

Verbindungen (CLAESSON, *J. p.* [2] 15, 183): $C_2H_6S + 18H_2O$ entsteht bei nied Temperatur. In H_2O und C_2H_5SH unlösliche Krystalle. — $C_2H_5.SNa$ erhält man durch Li von Natrium in einem Gemisch von Mercaptan und reinem Aether oder aus $C_2H_5.SH$ ($C_2H_5.ONa$. — Undeutlich krystallisirte Masse, in Wasser und Alkohol löslich; verliert b Kochen mit Wasser alles Mercaptan. Oxydirt sich an trockner Luft zu äthylsulfinsaurem trium. — $Zn(C_2H_5S)_2$. — $Cd(C_2H_5S)_2$. — $Hg(C_2H_5S)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: (OTTO, *B.* 13, 1290). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 12—15 Thln. koch Alkohol (Liebig, *A.* 11, 17). Wird von Salpetersäure glatt in das Sulfonsäuresalz $(C_2H_5SO_3)_2Hg$ übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° glatt in Quecksilber und Ae disulfid (OTTO, *B.* 13, 1289). — $C_2H_5S.HgCl$. *Darstellung:* Durch Fällen einer alkoholis Mercaptanlösung mit $HgCl_2$. — Blättchen (DEBUS, *A.* 72, 18); — Verbindung mit Jodof $2Hg(C_2H_5S)_2.CHJ_3$. Nadeln. Schmelzp.: 85,5° (OPPENHEIM, JACKSON, *B.* 8, 1832). — TlC_2 Gelber Niederschlag, leicht zersetzbar durch Säuren. — $C_2H_6S.TiCl_4$; — $2C_2H_6S.TiCl_4$. (MARÇAY, *Bl.* 20, 132). — $Sn(C_2H_5S)_4$. Dickes Oel, scheidet beim Kochen mit Wasser Zinns ab; zerfällt bei der trocknen Destillation in Zinn und Aethyldisulfid. — $Pb(C_2H_5S)_2$. Gel Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° in PbS und Aethylsulfid (OTTO). $P(C_2H_5S)_3$ = Thiophosphorigsäureäther (S. 133). — $As(C_2H_5S)_3$. *Darstellung:* Aus $AsCl_3$ C_2H_5SNa. Widrig riechendes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Arsen und $(C_2H_5)_2S$ $SbCl_3.C_2H_6S$. Oel. — $Bi(C_2H_5S)_3$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°. Ziemlich leicht lö in Alkohol, schwerer in Aether. — $Fe(C_2H_5S)_2$. Eisenoxydsalze werden durch Mercaptan l und vollständig reducirt. — $Co(C_2H_5S)_2$. — $Ni(C_2H_5S)_2$. — $Pt(C_2H_5S)_2$. Hellgelber Nieders (ZEISE). — $Au.C_2H_5S$ (Z.).

Dichlormercaptan (?) $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl.CH_2.SCl$ (?) (GUTHRIE, *A.* 113, 275). *Bildung.* Aus Aethylen C_2H_4 und SCl_2. — Senfölartig riechendes Oel, unlöslich H_2O, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Aether; spec. G = 1,408 bei 13°. Zersetzt sich beim Erhitzen.

3. Propylmercaptan $C_3H_7.SH$. 1. Normales. Siedep.: 67—68° (ROEMER, *B.* 6, 7 — $Hg.(C_3H_7S)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 68°. — 2. Isopropylmercaptan. Siedep.: 57— giebt mit Chromsäure C_3H_6S und bei der Oxydation mit Salpetersäure Isopropylsu säure $C_3H_7.SO_3H$ (CLAUS, *B.* 5, 659; 8, 532).

4. Butylmercaptane $C_4H_9.SH$. 1. Normales. Siedep.: 97—98°; spec. Gew. = 0 bei 0° (SAYTZEW, GRABOWSKY, *A.* 171, 251; 175, 351). — 2. Isobutylmercapt Siedep.: 88°; spec. Gew. = 0,848 bei 11,5° (HUMANN, *A.* 95, 256). — 3. Secundärbut mercaptan $(C_2H_5)CH(CH_3)SH$. Siedep.: 84—85°; spec. Gew. = 0,8299 bei 17° $(C_4H_9S)_2Hg$ bildet bei 189° schmelzende Schuppen (REYMANN, *B.* 7, 1287).

5. Isoamylmercaptan $C_5H_{11}.SH$. Siedep.: 120,1° (cor.); spec. Gew. = 0,8548 bei (KOPP, *A.* 95, 346; vgl. KRUTZSCH, *A.* 52, 317; BALARD, *A.* 52, 313).

6. Hexylmercaptane $C_6H_{13}.SH$. 1. Mit Normalhexyl (?). Aus gechlortem (Ste Hexan und KHS. — Siedep.: 145—148° (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291). — 2. secundärem Hexyl $(C_4H_9).CH(CH_3).SH$. Aus Mannit. — Siedep.: 142° (cor.); spec. G = 0,8856 bei 0°. — $(C_6H_{13}S)_2Hg$ ist flüssig und hat ein spec. Gew. = 1,6502 bei 0° (ERL MEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150).

7. Cetylmercaptan $C_{16}H_{33}.SH$. Krystallisirt, schmilzt bei 50,5° (FRIDAU, *A.* 83, 1

8. Myricylmercaptan $C_{30}H_{61}.SH$. Amorphes, gelbliches Pulver. Schmelzp.: 9 (PIEVERLING, *A.* 183, 349).

VI. Sulfide.



;hen durch Vertretung des Sauerstoffes in einfachen oder gemischten Aethern
'el. Man stellt sie dar durch Destillation der Alkoholjodüre oder äther-
ı Salze mit Schwefelkaliumlösung. Hierbei entstehen aber auch Mercaptane,
ı so mehr, je gröſser die zugesetzte Wassermenge ist, weil ein Theil des
durch Wasser in Alkali und Sulfhydrat zerlegt wird. Aus dem gleichen
·n bei der Darstellung von Mercaptanen gleichzeitig Sulfide erhalten, na-
Anwendung schwächerer Basen (Na_2S statt K_2S). Leitet man während der
l_2S ein, so wird weniger Sulfid gebildet. Durch Destillation mit Lösungen
und ätherschwefelsaurem Salz wird dem Sulfid alles Mercaptan entzogen.
$HO = C_2H_5.SK + H_2O$ und $C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$
p. [2] 15, 218).
le sind flüssig, flüchtig, indifferent. Sie verbinden sich mit einigen Metall-
› $HgCl_2$. Durch Salpetersäure werden sie in indifferente **Sulfoxyde** und
fone) übergeführt, indem ein oder zwei Atome Sauerstoff sich ablagern.
:tionsmittel (Zn und HCl) gehen die Sulfoxyde (aber nicht die Sulfone)
fide über. Die Sulfone entstehen auch durch Behandeln von Sulfinsäure-
lkyljodüren, $C_7H_7.SO_2Na + C_2H_5J = C_7H_7.SO_2.C_2H_5$ (OTTO, *B.* 13, 1274).
lagern sich direkt an die Sulfide an und bilden Jodüre starker Basen.
liefern mit Silberoxyd die freien Basen. Letztere, sowie deren Salze sind
tzt flüchtig (OEFELE). — **Chlor** wirkt auf die Sulfide substituirend ein.
me) verbindet sich direkt mit den Sulfiden.
inwirkung von Alkoholjodüren auf Kaliumpolysulfid entstehen **Polysulfide**.
den ebenfalls gebildet bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptide
:NEMANN, *A.* 123, 273) $2C_2H_5.SNa + J_2 = 2NaJ + (C_2H_5)_2S_2$. Durch Re-
gehen sie in Monosulfide über. Salpetersäure erzeugt aus denselben zu-
.ether einer Thiosulfonsäure und dann eine Sulfonsäure: $(C_2H_5)_2S_2 + O_2$
, (= $C_2H_5SO_2.SC_2H_5$) und $(C_2H_5)_2S_2 + H_2O + O_5 = 2C_2H_5.SO_3H$ (LUKA-
1868, 641).

ulfid $(CH_3)_2S$. Siedep.: 37,1—37,5° bei 754,7 mm (BECKMANN, *J. p.* [2] 17,
ew. = 0,845 bei 21° (REGNAULT, *A.* 34, 26). Verbindet sich mit Brom zu
Bromid $(CH_3)_2S.Br_2$ (CAHOURS, *A.* 135, 355). — $(CH_3)_2S.HgCl_2$. —
(LOIR, *A.* 87, 371). — $(CH_3)_2S.HgJ_2$. Gelbe Krystalle, die bei 87° schmelzen
234).
let die öligen **Substitutionsprodukte** $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl_2)_2S$ und $(CCl_3)_2S$,
r das letzte unzersetzt bei 156—160° siedet (RICHE, *A. ch.* [3] 43, 283).
rte Salpetersäure oxydirt das Methylsulfid zu **salpetersaurem Schwefel-**
$(CH_3)_2SO.HNO_3$ (zerfliefsliche Nadeln), aus denen durch Baryumcarbonat das
ls ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten wird, das beim Abkühlen
Oxyd verbindet sich direkt mit Salpetersäure und wird durch Zn und
ıwefelmethyl reducirt.
lsulfon $(CH_3)_2SO_2$, durch Erhitzen von Schwefelmethyl mit rauchender
im zugeschmolzenen Rohre, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 109° und
• ohne Zersetzung (SAYTZEW, *A.* 144, 148).
ylsulfin $(CH_3)_3S$. Schwefelmethyl verbindet sich, schon in der Kälte, mit
Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$, das in Prismen krystallisirt. Durch
rd daraus die stark alkalische, ölige Base erhalten. Auch beim Erhitzen
ıethyl mit Aethylenbromid, Methylenjodid, HJ oder HBr entstehen Trime-
: $3(CH_3)_2S + C_2H_4.Br_2 = 2S(CH_3)_3Br + C_2H_4.S$ (CAHOURS, *A.* 125, 355;
5] 10, 13). Ebenso beim Erhitzen von (2 Mol.) CH_3J mit (1 Mol.) Schwefel
' (KLINGER, *B.* 10, 1880). — Das **salzsaure** und **schwefelsaure** Salz sind
·fslich. — $(CH_3)_3S.Cl.AuCl_3$, dicke Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. —
l_4, Combinationen von Würfel und Oktaëder (KLINGER). — **Trimethylsulfin-**
$H_3)_3S.HS + H_2O$. *Bildung:* Aus dem Oxyd und H_2S (BROWN, BLAIKIE, *J.*
Verhält sich wie die Alkalisulfhydrate. Löst Trimethylsulfinoxyd und bildet das
$S_3)_2S$, das sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Methylsulfid umsetzt
$3(CH_3)_2S$. — **Trimethylsulfinsulfid** löst Schwefelantimon und Schwefel,
Bildung von $[S(CH_3)_3]_2S_5$. Es oxydirt sich rasch an der Luft. — **Hyposulfid**
$+ H_2O$. *Bildung:* Bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Trimethyl-
an der Luft (BROWN, BLAIKIE). — Rechtwinklige Prismen. Sehr hygroskopisch.

Unlöslich in Alkohol; liefert bei 135° Dimethylsulfid $(CH_3)_2S$. — **Trimethylsulfinchr** und -jodat explodiren bei 140° (BROWN, BLAIKIE). — **Das Oxalat** $[S(CH_3)_3]_2.C_2O_4$ + bildet hygroskopische Blätter. Es zerfällt bei 140° in Dimethyldisulfid und **Oxalsäuremethy** $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 = (CH_3)_2S_2 + (CH_3)_2.C_2O_4$.

Methyldisulfid $(CH_3)_2S_2$. Siedep.: 116—118° (CAHOURS, *A.* 61, 92); **bei 1** bei 743,8 mm (PIERRE, *A.* 80, 128); spec. Gew. = 1,06358 bei 0°; = **1,046 bei 18°.** bindet sich mit Chlor zu $(CH_3)_2S_2Cl_2$, das gelbe, rhombische **Krystallblätter bildet. D** überschüssiges Chlor entsteht Perchlormethylsulfid $(CCl_3)_2S$ (**RICHE**, *A.* **92, 356**). dünnte Salpetersäure führt das Methyldisulfid in methylthiosulfonsaures **Methyl** (CH_3) über (LUKASCHEWICZ).

Perchlormethyltrisulfid $(CCl_3)_2S_3$ entsteht neben Perchlormethylmercaptan **CCl** beim Einleiten von trocknem Chlor in mit Jod versetzten **Schwefelkohlenstoff. — P** Prismen, schmilzt bei 57,4°, zersetzt sich beim Destilliren (RATHKE, *A.* **167, 209**).

2. Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und **Thionylchlorid S** (GAUHE, *A.* 143, 266); bei der Destillation von Quecksilbermercaptid: $(C_2H_5S)_2H$ $(C_2H_5)_2S + HgS$. — Unangenehm riechende, in Wasser unlösliche **Flüssigkeit, Sie** 91°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0° (PIERRE, *J.* 1851, 51); Siedep.: **91,9° bei 754,7 mm (B** MANN, *J. pr.* [2] 17, 451). Indifferent, entwickelt mit Natrium keinen **Wasserstoff,** bindet sich direkt mit einigen Chloriden u. s. w. — Aus einer alkoholischen **Sublimatl** wird durch Aethylsulfid die Verbindung $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ krystallinisch gefällt. **Sie krysta** aus Aether, in monoklinen Prismen und schmilzt bei 90°. — $2(C_2H_5)_2S.PtCl_4$, **gelbe Nadeln** bei 108° schmelzen (LOIR, *A. ch.* [3] 39. 441). — $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$, gelbe bei 110° **schmel** Krystalle (LOIR. *A.* 107, 234). — $(C_2H_5)_2S.TiCl_4$; $2(C_2H_5)_2S.TiCl_4$ (**DEMARÇAY, *Bl.* 20,**

Chlor wirkt auf Aethylsulfid ein unter Bildung von: $(C_2H_3Cl_2)_2S$ **hellgelbe Flü** keit, Siedep.: 167—172°; spec. Gew. = 1,547 bei 12°; — $(C_2H_2Cl_3)_2S$, **flüssig; Sie** 189—192°; spec. Gew. = 1,219 bei 13,5°; — $(C_2HCl_4)_2S$, flüssig, **Siedep.: 217—22** Durch weiteres Chloriren im direkten Sonnenlicht entstehen C_2Cl_6 und **wahrschei** $(C_2Cl_5)_2S$ (RICHE, *A.* 92, 358). — Das Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ **entsteht auc** der Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthyldisulfid $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$, **welches** aus C_2H_4 und Cl_2S_2 erhält (GUTHRIE, *A.* 116, 241).

Brom verbindet sich mit Schwefeläthyl zu $(C_2H_5)_2SBr_2$, das gelbroth, **krystallinisc** und sich leicht zersetzt. Durch KJ erhält man daraus das Jodid $(C_2H_5)_2S_2$ **als schw** Flüssigkeit. Zinkäthyl führt das Jodid wieder in Aethylsulfid über (**RATHKE, *A.* 152,**

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 oxydirt das Aethylsulfid **zu dem Oxyde** (C_2H_5) Dies ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der **Kälte erstarrt** nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Zn und H_2SO_4 **wird das Oxy** Aethylsulfid reducirt (SAYTZEW, *A.* 144, 153). — $(C_2H_5)_2SO.HNO_3$, **Syrup (BECKM** *J. pr.* [2] 17, 473).

Durch rauchende Salpetersäure geht Aethylsulfid in **Aethylsulfon** $(C_2H_5)_2SO_2$ Dasselbe entsteht auch aus Bleiäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *B.* 12, Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet **unzersetzt bei 248°. Es** sich in 6,4 Thl. Wasser bei 16°. Von PCl_5 oder Zinkäthyl wird es **nicht angeg** (OEFELE, *A.* 132, 88).

Triäthylsulfinjodür $S(C_2H_5)_3J$ entsteht leicht beim Kochen von $(C_2H_5)_2S$ **mit** äthyl und etwas Wasser (OEFELE, *A.* 132, 82). Es bildet sich auch bei der **Einwir** von HJ auf Schwefeläthyl ($2[C_2H_5]_2S + HJ = S(C_2H_5)_3J + C_2H_5.SH$), **oder von HJ** Mercaptan ($3C_2H_5.SH + HJ = S(C_2H_5)_3J + 2H_2S$), und von Jodäthyl **auf Merca** ($C_2H_5.SH + 2C_2H_5J = S(C_2H_5)_3J + HJ$ (CAHOURS, *A.* 135, 352; 136, 151).

Das **Jodür** krystallisirt in rhombischen Blättern. Es löst sich leicht **in Wasser** zerfällt beim Destilliren in $(C_2H_5)_2S$ und C_2H_5J. Zinkäthyl ist ohne **Wirkung auf** Jodür. — Durch Silberoxyd erhält man daraus das freie **Triäthylsulfinoxydhy** $S(C_2H_5)_3.OH$ in sehr zerfliefslichen Krystallen. Dies ist eine starke **Base, bläut Lack** zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus und **fällt Metalloxyde. Die** krystallisiren schwer und sind zerfliefslich.

Salze: DEHN, *A. Spl.* 4, 90. Das salzsaure Salz giebt mit $PtCl_4$ **die Verbin** $2\cdot S(C_2H_5)_3HCl.PtCl_4$ in dunkelrothgelben, monoklinen Prismen, die sich **bei 20,7° in 30** Wasser lösen. — $S(C_2H_5)_3Cl.4HgCl_2$. Löslich in 65,8 Thl. Wasser **von 20°, in 8 Thl. bei** — $S(C_2H_5)_3J.HgJ_2$. — $S(C_2H_5)_3J.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. p.* [2] 6, 82). — $S(C_2H_5)_3NO_3.Ag$

Das **Cyanid** $S(C_2H_5)_3CN$ erhält man aus dem Jodür und AgCy. **Es krystallisirt in N** und zerfällt beim Kochen mit Natron in $(C_2H_5)_2S$, NH_3 und Propionsäure (GAUHE, *Z.* 1868,

Aethyldisulfid $(C_2H_5)_2S_2$. *Bildung.* Aus Mercaptan und conc. H_2SO_4: $2C_2H$ + H_2SO_4 = $(C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590).

rd $(C_2H_5S)_2$ und HJ (Siedep.: 127°) bei 160° (BÖTTINGER, *B.* 11, 2206). — Man dar durch Destillat von äthylschwefelsaurem Kali, Kaliumdisulfid und Wasser l. 11, 1; MORIN, *A.* 52, 267; LÖWIG, KOPP, *A.* 35, 345; CAHOURS, *A.* 61, 98) h Versetzen einer wässrigen Natriummercaptidlösung mit etwas weniger als der ben Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279). — Knoblauchartig riechen- Siedep.: 151° (CAHOURS); in Wasser sehr wenig löslich. Giebt mit verd. HNO_3 ulfonsaures Aethyl $C_2H_5SO_2.SC_2H_5$. Mit Jodäthyl liefert Aethyldisulfid Triäthyl- r.

loräthyldisulfid $(CH_2Cl.CH_2)_2S_2$ entsteht aus Aethylen C_2H_4 und Chlorschwefel i 100° (GUTHRIE, *A.* 119, 91; 121, 108). — Blassgelbes Oel vom spec. Gew. ei 19°, dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem $(CH_2[OH]$. ntsteht, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor geht das Dichlor- fid in Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ über.

ichloräthyldisulfid $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$ erhält man beim Durchleiten von Aethylen lenden Chlorschwefel (SCl). — Blassgelbes Oel, spec. Gew. = 1,599 bei 11°; nicht flüchtig, in Wasser unlöslich, giebt mit Chlor: $(C_2H_2Cl_3)_2S$ (GUTHRIE, *A.*

yltetrasulfid $(C_2H_5)_2S_4$ bildet sich bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Mercap- in CS_2 gelöst. $2C_2H_5.SH + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_4 + 2HCl$. Es ist ein widrig Oel, das bei der Destillation im Dampfstrome in Trisulfid und Schwefel zer- m Erhitzen mit Schwefel auf 150° geht es in **Pentasulfid** $(C_2H_5)_2S_5$ über, ähe Masse bildet (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 214).

yläthylsulfid $CH_3.S.C_2H_5$. Siedep.: 65—66° (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 206); = 0,837 bei 20° (CLAESSON). Giebt bei der Oxydation öliges $(CH_3)(C_2H_5)SO$. $S.C_2H_5).HgJ_2$, gelbes Krystallpulver (LINNEMANN, *A.* 120, 64).

yläthylsulfon $(CH_3.C_2H_5)SO_2$. — *Bildung.* Beim Oxydiren des Sulfids S mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, Feine Nadeln. Schmelzp.: 36°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und chwer in kaltem Aether, äufserst leicht in C_6H_6 und $CHCl_3$.

yldiäthylsulfinjodür $(C_2H_5)_2.CH_3.SJ$ bildet sich durch Erwärmen auf 100° $)_2S$, CH_3J und $^1/_4$ Vol. H_2O (KRÜGER). — Es ist ein Syrup. Auch die anderen Base krystallisiren schwer, leichter die Doppelsalze. — Das Chloroplatinat krystal- ir, es schmilzt unter Zersetzung bei 214°. — $(C_2H_5)_2CH_3.SCl.AuCl_3$, lange, gelbe e bei 192° schmelzen. — $(C_2H_5)_2CH_3.SCl.6HgCl_2$, hexagonale Krystalle, Schmelzp.: $C_2H_5)_2CH_3.SCN.HgJ_2$.

isomere Aethylmethyläthylsulfinjodür $(C_2H_5)(CH_3)S.C_2H_5J$ entsteht aus ylsulfür und C_2H_5J (KRÜGER). — Es krystallisirt in äufserst zerfliefslichen — Das Chloroplatinat schmilzt bei 186°; es krystallisirt monoklin und geht durch geriren seiner wässrigen Lösung in die isomere Verbindung des Methyldiäthylsulfins as Golddoppelsalz schmilzt bei 178°. — $(C_2H_5)(CH_3S)(C_2H_5)CN.HgJ_2$.
t man CH_3J und $(C_2H_5)_2S$ auf 120°, statt auf 100°, so erhält man kein thylsulfinjodür, sondern Trimethyl- und Triäthylsulfinjodür: $2(C_2H_5)_2S + 3CH_3J$ $J + (C_2H_5)_3SJ + C_2H_5J$. Jodäthyl wirkt selbst bei 150° auf $(CH_3)_3SJ$ nicht odmethyl und $(C_2H_5)_3SJ$ setzen sich leicht um: $(C_2H_5)_3SJ + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ$ (KRÜGER).

ylsulfide $(C_3H_7)_2S$. 1. Mit Normalpropyl. Siedep.: 130—135°; spec. Gew. ei 17° (CAHOURS, *J.* 1873, 517). — $S(C_3H_7)_3J$ (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 47). secundärem Propyl. Siedep.: 120,5° bei 763,1 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] Wird von Salpetersäure zu Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure AUF, *B.* 8, 533). Mit Chamäleonlösung erhält man Isopropylsulfon $(C_3H_7)_2SO_2$, linisch ist, bei 36° schmilzt und in Wasser äufserst leicht löslich ist (BECKMANN).

lsulfide $(C_4H_9)_2S$. 1. Mit Normalbutyl. Siedep.: 182°; spec. Gew. = 0,8523 YTZEW, *A.* 171, 253). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 führt es in das $H_9)_2SO$ über, welches in Nadeln krystallisirt und bei 32° schmilzt. Rauchende ure erzeugt das Sulfon $(C_4H_9)_2SO_2$ Krystallplatten, Schmlzp.: 43,5° (GRABOWSKY, 8). — 2. Isobutylsulfid. Siedep.: 172—173° (bei 747 mm); (GRABOWSKY, *A.* 171, 254); Siedep.: 170,5 bei 752 mm; spec. Gew. = 0,8363 bei 10° (BECK- 3. Mit secundärem Butyl $(C_4H_9)_2S$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8317 Verbindet sich mit CH_3J zu $(C_4H_9)_2.CH_3.SJ$ (REYMANN, *B.* 7, 1288).

4. **Kieselsaures Isobutyl** $(C_4H_9)_4SiO_4$. Siedep.: 256—260°; spec. Gew. = 0 (CAHOURS, *J.* 1874, 349).

5. **Kieselsaures Isoamyl** $(C_5H_{11})_4SiO_4$. Siedep.: 322—325°; spec. Gew. = 0 (EBELMEN).

Dimethyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(CH_3)_2SiO_4$. Siedep.: 225—235°.

Aethyltriisoamyläther $(C_5H_{11})_3(C_2H_5)SiO_4$. Siedep.: 280—285°; spe 0,913 bei 0°.

Diäthyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(C_2H_5)_2SiO_4$. Siedep.: 245—250°; spe 0,915 bei 0°.

Triäthylisoamyläther $(C_5H_{11})(C_2H_5)_3SiO_4$. Siedep.: 216—225°.

14. Titansäureäther.

(DEMARÇAY, *J.* 1875, 462.)

Die Verbindung $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2.C_2H_6O$ entsteht bei der Einwirkung von $TiCl_4$ auf 4 Moleküle absoluten Alkohol. Sie bildet bei 105—110° schmelzend welche durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man sie mit Natriumalkoh hält man den unbeständigen Titansäureäther $(C_2H_5)_4TiO_2$, welcher in lan krystallisirt und mit Wasser sofort Titansäure abscheidet.

Aethyltitantrichlorid $(C_2H_5)TiOCl_3$ erhält man beim Destilliren von Aether $(C_2H_5)_2O$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 14, 98). — Der Körper krystallisirt, s 76—78° und siedet bei 186—188° (cor.) (BEDSON, *A.* 180, 235).

Bei der Einwirkung von $TiPCl_9$ oder $TiPCl_7O$ auf Alkohole entstehen di dungen $(CH_3O)_3TiCl.PH_3O_4$, $(C_2H_5O)_3.TiCl.PH_3O_4$. Es sind gummiartige I durch Wasser in HCl und $(C_2H_5O)_2TiO.PH_3O_4$ u. s. w. zerfallen. Die letztere ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol (WEHRLIN, G 30, 248).

Zirkonchlorid setzt sich mit Alkohol um in Chloräthyl und Zirkonerde (Hc *A.* 181, 235).

15. Wolframsäureäther.

Bei der Einwirkung von Wolframoxychlorid $WoOCl_4$ auf absoluten Alk man ein weifses, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliches, amorphes Pulver 2W (MALY, *A.* 139, 240). — Wolframsaures Silber bildet mit Jodäthyl: AgJ, (C WoO_3 (GÖSSMANN, *A.* 101, 218).

IV. Einfache und gemischte Aether.

Dieselben können betrachtet werden als Verbindungen der Alkohole unter si durch den Sauerstoff zwei gleiche Alkoholradikale zusammengehalten, so er einfachen Aether, bei verschiedenen Radikalen die gemischten Aether. sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Alkoholjodüre; bei der Einw Jodäthyl (BERTHELOT, *A.* 92, 351) oder überhaupt Aether unorganischer Sä STEIN, *A.* 112, 121) auf Natriumalkoholate und beim Erhitzen der Alkohole r trirter Schwefelsäure. Im letzteren Falle ist die Reaktion eine continuirliche u nach den Gleichungen: 1. $C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Die gebild schwefelsäure wird aber in höherer Temperatur von dem Alkohol zersetzt. 2. $+ C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$. Aether und Wasser destilliren über, die gesetzte Schwefelsäure wirkt auf ein ferneres Molekül Alkohol u. s. f. Theoret daher eine kleine Menge Schwefelsäure zur Umwandlung einer unbegrenzten kohol in Aether dienen, wenn nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zum Th würde (WILLIAMSON, *A. ch.* [3] 40, 98).

Die einfachen und gemischten Aether sind Flüssigkeiten, leichter als V darin wenig oder gar nicht löslich. Sie sind von grofser Beständigkeit: Amn kalien und verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. Ebenso PCl_5 in der Kält entwickelt keinen Wasserstoff, wenn die Aether rein, d. h. alkohol- und was Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit den Aethern zu Aetherschw Schwefelsäureanhydrid bildet schwefelsaure und isäthionsaure Aether. Aeth mären Radikalen werden von 1- oder 2procentiger Schwefelsäure bei 150°

griffen. Aether mit secundären oder ungesättigten Radikalen zerfallen aber, bei gleicher Behandlung, in Alkohole (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Phosphorsäureanhydrid wirkt nicht ein. Salpetersäure und Chromsäure wirken oxydirend. Chlor wirkt lebhaft ein unter Bildung von Substitutionsprodukten. Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas die Aether in Alkohol und Jodür. Aus einem gemischten Aether tritt das kohlenstoffärmere Radikal als Jodür aus: $(C_4H_9)O(C_2H_5) + HJ = C_2H_5J + C_4H_9.OH$. Namentlich bei CH_3-haltigen Aethern tritt diese Reaktion leicht ein (SILVA, *B.* 8, 1352; 9, 852). Die Aether verbinden sich direkt mit einigen Metallchloriden.

A. Einfache Aether.



$(C_nH_{2n+1})_2O$.

1. **Methyläther** $(CH_3)_2O$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Holzgeist mit Borsäureanhydrid. — *Darstellung.* 1,3 Thl. Holzgeist werden mit 2 Thln. conc. H_2SO_4 auf 140° erhitzt. Man leitet das Gas in conc. H_2SO_4 (welche davon 600 Vol. absorbirt) und tropft in die Schwefelsaure Lösung das gleiche Volumen Wasser (ERLENMEYER, KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699). Darstellung im Grofsen: TELLIER, *J.* 1877, 1157. — Gas, siedet bei — 23,65° (REGNAULT, *J.* 1863, 70); spec. Gew. = 1,617 (gegen Luft). Verbindet sich mit Salzsäuregas zu der bei 2° siedenden Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ (FRIEDEL, *Bl.* 24, 160, 241).

Chlormethyläther $CH_2Cl.OCH_3$ (FRIEDEL, *Bl.* 28, 171). Siedep.: 59,5° bei 759 mm. Zersetzt sich mit Wasser in HCl, Holzgeist und Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Ammoniak verwandelt ihn in Hexamethylenamin. Kaliumacetat liefert ein bei 117—118° siedendes Acetat $CH_2(OC_2H_3O)(OCH_3)$, das durch Wasser und Alkalien, wie der Chlormethyläther, zerlegt wird.

Dichlormethyläther $(CH_2Cl)_2O$. Siedep.: 105°; spec. Gew. = 1,315 bei 20°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in HCl, Trioxymethylen und Ameisensäure (BUTLEROW, *Z.* 1865, 618).

Tetrachlormethyläther $(CHCl_2)_2O$. Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,606 bei 20°.

Perchlormethyläther $(CCl_3)_2O$. Siedep.: 100°; spec. Gew. = 1,597. Die Dampfdichte = 4,67 (REGNAULT, *A.* 34, 29) entspricht nur der halben Molekularformel. Es findet also offenbar beim Destilliren eine Spaltung ein (etwa $C_2Cl_6O = CCl_4 + COCl_2$) und erklärt sich daraus der auffallend niedere Siedepunkt des Körpers.

2. **Aethyläther** (Schwefeläther) $(C_2H_5)_2O$. — *Bildung.* Aus Alkohol und HCl, HBr oder HJ bei 200—240°; beim Erhitzen von Alkohol mit $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ oder Chromalaun auf 300° entsteht Aether (REYNOSO, *A. ch.* [3] 48, 385) $C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$ und $C_2H_5Cl + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + HCl$. Auf der gleichen Ursache beruht die Einwirkung der Salze, da diese bei der hohen Temperatur etwas Säure verlieren. Bei der Destillation von Alkohol mit Phosphorsäure oder Arsensäure wird Aether gebildet. — Aus Jodäthyl und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GREENE, *Bl.* 29, 458).

Darstellung. Man mengt 9 Thle. conc. H_2SO_4 mit 5 Thln. Weingeist (von 90%), erhitzt zum Kochen und lässt langsam Alkohol nachfliefsen, wobei die Temperatur der siedenden Mischung zwischen 130—140° gehalten werden muss. Der überdestillirte Aether wird, zur Entfernung von SO_2, mit Kalkmilch geschüttelt und rektificirt. Die letzten Spuren beigemengten Wassers oder Alkohols entfernt man durch wiederholtes Schütteln mit Chlorcalciumlösung und Destilliren über Natrium oder P_2O_5.

Siedep.: 34,97° (REGNAULT); spec. Gew. = 0,7360 bei 0°; = 0,7185 bei 17,5° (HAGER). Reiner Aether erstarrt nicht bei — 100° (MITCHELL, *A.* 37, 356; FRANCHIMONT, *B.* 5, 830). Sein Dampf ist sehr schwer und fliefst noch leichter als Kohlensäuregas an den Wänden der Gefäfse herunter; er bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Bei 17,5° lösen 12 Thle. Wasser 1 Thl. Aether und 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser. 100 Thle. absoluter Aether lösen bei 12° 2 Vol. Wasser (NAPIER, *Bl.* 29, 122). Die Gegenwart von Alkohol im Aether erhöht diese Löslichkeit. Schüttelt man Aether mit dem gleichen Volumen CS_2, so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser. Ein Stückchen Aetzkali mit Aether übergossen färbt sich nach 24 Stunden gelblich, und ebenso der Aether bei Gegenwart von Alkohol (BÖTTGER, *F.* 11, 463). Löslichkeit des Aethers in Salzsäure: DRAPER, *J.* 1877, 76. — Platinmohr, Chromsäure oder Salpetersäure oxydiren den Aether zu Essigsäure. PCl_5 wirkt erst bei 180° ein. Mit conc. H_2SO_4 verbindet sich der Aether zu Aethylschwefelsäure. Aether mit Wasser und einer kleinen Menge H_2SO_4 auf 150—180° erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Aether bei 0° mit HJ gesättigt, giebt mit Leichtigkeit C_2H_5J (SILVA, *B.* 8, 904).

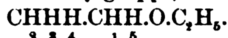
Beim Einathmen bewirkt der Aether Gefühllosigkeit.

Hofmann's Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Thl. Aether 3 Thln. Weingeist. — Der Aether löst Fette, Alkaloïde u. s. w.

Hydrat $C_4H_{10}O.2H_2O$. — *Bildung.* Entsteht als fester Anflug beim Filtriren ätherischen Lösung (TANRET, *Bl.* 30, 505). — Existirt nur unterhalb — 3,5°.

Additionsprodukte des Aethers. — $BeCl_2.2C_4H_{10}O$. Große Prismen (ATTERB *B.* 9, 858). — $HgBr_2.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $AlBr_3.C_4H_{10}O$ (NICKLÈS). — Aluminium und Jod giebt Aether die Verbindung $AlJ_3.Al(C_2H_5O)_3$ (S. 94). — $TlCl_3.C_4H_{10}O + H_2O$. — $2TlBr_3.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS. *J.* 1864, 252). — $TiCl_4.C_4H_{10}O$. Krystallin Schmelzp.: 42—45°; Siedep.: 118—120°. Zerfällt rasch in $TiCl_3(OC_2H_5)$ (BEDSON, *A.* 180, — $SnCl_4.C_4H_{10}O$ (KULLMANN, *A.* 33, 106 und 192; LEWY, *J. pr.* 36, 146) — $SnBr_4.C_4$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $3PCl_5.2C_4H_{10}O$. Blättchen. Löslich in Aether. Zersetzt heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure, ohne dass g zeitig Aether frei wird. Entwickelt beim Erhitzen HCl und PCl_3 (LIEBERMANN, LANDS *B.* 13, 690). — $VdOCl_3.C_4H_{10}O$. Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter 20°. durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). — $SbCl_5.C_4H_{10}O$. Schmelzp.: 68° (WILL *B.* 9, 1134). — $SbBr_3.C_4H_{10}O$; — $SbBr_3.2C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 594). — $BiBr_3.C_4H_{10}$ $2H_2O$. Sehr zerfließliche rhombische Prismen (NICKLÈS).

Substitutionsprodukte (LIEBEN, *A.* 111, 121; 146, 180; — ABELJANZ, *A.* 197; — JACOBSEN, *B.* 4, 215). Chlor wirkt sehr heftig auf Aether ein; man muss Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt Chlor den Wasserstoff nur in einer Aethylgruppe, und zwar in folgender Reihe:



$$CHHH.CHH.O.C_2H_5.$$
2 3 4 1 5

Monochloräther $CH_3CHCl.O.C_2H_5$. Entsteht auch beim Sättigen eines Gemenge Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure $CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = C_2H_4Cl.OC_2H_5 +$ (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 226). — Siedep.: 97—98°. Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in Aldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure). Natriumalkoholat bildet NaCl Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. Wasser zerlegt den Monochloräther in HCl und Aldehydät $CH_3.CH.OH(OC_2H_5)$ (JACOBSEN).

Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$. Siedep.: 140—147°; spec. Gew. = 1,174 be Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in HCl, Aethylschwefelsäure und Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$. — bildet C_2H_5Cl und andere Chloride (ABELJANZ). Mit Wasser auf 115—120° erhitzt, z der Dichloräther in HCl und Chloraldehydäthylat $CH_2Cl.CH\langle^{OH}_{OC_2H_5}$, das durch fe Wirkung des Wassers in Alkohol, Chloraldehyd und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH)$. übergeht. Mit Natriumalkoholat entsteht zunächst Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat, im zugeschmolzenen Rohr, Aet glykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. Ebenso wirkt Natriummethylat. Essigs Silber bildet AgCl und $CH_2Cl.CH^{OC_2H_3O}_{OC_2H_5}$ (BAUER, *A.* 134, 176).

Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkäthyl unter Bildung Aethylchloräther $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$. Siedep.: 141°; spec. Gew. = 0,9735 b Durch HJ entstehen daraus C_2H_5J und secundäres Butyljodür. Mit Natriumäthylat ent Butylenglykoldiäthyläther $CH_2(OC_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$. (Siedep.: 147°) (LIEBEN, *A.* 123, 133, 287). — Ueberschüssiges Zinkäthyl und Dichloräther liefern $CH_2(C_2H_5)CH(C_2H_5).O.C$ (Siedep.: 131,4° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°) (LIEBEN, *A.* 178, 14). D Körper zerfällt mit HJ in C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, das sich aber nicht wie $CH_2(C_2H_5).CH(C_2$ sondern wie $CH_3.CHJ.C_4H_9$ verhält (s. Hexylalkohol, S. 100). Dichloräther und Zinkm geben $CH_2Cl.CH(CH_3)OC_2H_5$. (Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 0,9842 bei 0°).

Beim Behandeln von Dichloräther mit conc. Kalilauge entstehen zwei isomere dukte $C_4H_9ClO_2$, ein Körper $C_8H_{16}Cl_2O_3$ und daneben wenig Glykolsäure, aber k Essigsäure.

α-$C_4H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH^{OH}_{C_2H_5}$ ist Chloraldehydalkoholat. Es siedet bei 93 und zerfällt beim Destilliren in H_2O und öliges, bei 163—165° siedendes $C_8H_{16}Cl_2$ $\begin{matrix} CH_2Cl.CH. \\ CH_2Cl.CH \end{matrix} > O < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, welches durch conc. H_2SO_4 in Chloraldehyd und Alkohol Aethylschwefelsäure) gespalten wird. Es ist dies dasselbe Condensationsprodukt, we direkt aus Dichloräther und Kalilauge entsteht.

β-$C_4H_9ClO_2 = CH_2(OH)CHCl.O.C_2H_5$ ist Oxychloräther. Er siedet bei 151– und ist keiner Condensation fähig. Durch conc. H_2SO_4 wird er in HCl, Alkohol Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).CHO$ gespalten.

Ein isomerer Dichloräther ist der salzsaure Aldehyd $CH_3.CHCl.OCHCl.CH_3$ r Aldehyd).

Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$. Siedet nicht unzersetzt. Giebt mit Natriumalko- Dichloracetal $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$, das durch conc. H_2SO_4 in Alkohol und Di- ldehyd gespalten wird. — Trichloräther aus Dichloracetal und PCl_5, siedet 7—168° (KREY, *J.* 1876, 475).

etzt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° fort, so entstehen Tetra- entachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim en im Sonnenlicht gelingt es, sämmtlichen Wasserstoff zu verdrängen.

trachloräther $CCl_3.CHClOC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Monochloräther und Chlor, genwart von Jod (WÜRTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679); beim Behandeln von Chloral- lat $CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5)$ mit PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 101, 435; PATERNO, PISATI, !, 303). — Siedet bei 189,7° (bei 758,7 mm); spec. Gew. = 1,4379 bei 0°; = 1,4182 2°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr oder direkt mit conc. H_2SO_4 ohol, HCl und Chloral. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal. Alko- es Kali bildet Trichlorvinyläthyläther $CCl_2:CCl.OC_2H_5$. Schwefelwasserstoff, Tetrachloräther (aus Aether bereitet) geleitet, giebt zwei flüchtige Verbin- n, die sich durch Alkohol trennen lassen. Zunächst krystallisirt $C_4H_8S_2O$ (Na- bei 120—123° schmelzend), in den Laugen bleibt $C_4H_6Cl_2SO$ (Schuppen, bei 70 schmelzend) (MALAGUTI, *A.* 32, 29).

ntachloräther. 1. $CCl_3.CCl_2.OC_2H_5$. Oel; spec. Gew. = 1,645 (JACOBSEN, *B.* . Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyläthyläther (BUSCH, *B.*). Siedet nicht unzersetzt bei 190—210°.

Ein isomerer Pentachloräther $CCl_3.CHCl.OCH_2.CH_2Cl$ entsteht bei der Einwir- on PCl_5 auf die Verbindung von Chloral und salzsaurem Glykol $CCl_3.CH(OH)OCH_2$. — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,577 bei 8° (HENRY, *B.* 7, 763).

xachloräther $CHCl_2.CHCl.OCHCl.CHCl_2$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 t HCl gesättigten Dichloraldehyd. — Siedep.: 250° (PATERNO, PISATI, *J.* 1871, 508).

tochloräther $C_4H_2Cl_8O$. — *Bildung.* Aus salzsaurem Aldehyd und Chlor, im licht. — Camphorartig riechende Krystalle, sublimirbar (ROTH, *B.* 8, 1017).

rchloräther $(C_2Cl_5)_2O$. Schuppen. Schmelzp.: 69° (REGNAULT, *A.* 34, 27); spec. = 1,900 bei 14,5° (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 4). — Zerfällt beim Sieden: $C_4Cl_{10}O$ $+ C_2Cl_3O.Cl$. Wird durch alkoholisches Schwefelkalium zerlegt: $C_4Cl_{10}O + 2K_2S$ $O + 4KCl + S_2$ (M.).

$Cl_8O = CCl_2:CCl.O.CCl:CCl_2$ (?) Chloroxethose ist ein bei 210° siedendes Oel ec. Gew. = 1,652 bei 21°. Es verbindet sich im Sonnenlicht mit Chlor wieder zu räther, aber bei Gegenwart von Wasser oxydirt es sich zu Trichloressigsäure: $+ Cl_4 + 3H_2O = 2C_2HCl_3O_2 + 4HCl$ (M.).

Cl_6Br_4O entsteht aus Chloroxethose und Brom. Bei 96° schmelzende Krystalle. rhalten des Perchloräthers: MALAGUTI, *J.* 1855, 606. — Trocknes Brom verbindet der Kälte mit Aether zu einem Oel, das unter 0° in chromrothen Blättern er- Diese sind $C_4H_{10}O.Br_3$; sie schmelzen bei 22°, zerfließen an der Luft und zer- sich beim Erhitzen mit Wasser auf 70—80° in HBr, $C_2H_5.Br$, Bromal und ein bei ldendes, in Wasser unlösliches Oel $C_4H_5Br_3O_2$ (Verbindung von Aldehyd und) (SCHÜTZENBERGER, *A.* 167, 86).

bromäther $C_4H_8Br_2O = CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$. — *Bildung.* Aus Vinyläthyläther en (WISLICENUS, *A.* 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit, giebt mit Na- tholat Monobromacetal $CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$.

trabromäther $C_4H_6Br_4O = (CH_2Br.CHBr)_2O$ (?). — *Bildung.* Aus Aethyliden- rid und (4 Atomen) Brom bei 100° (KESSEL, *B.* 10, 1671). — Syrup, raucht an t, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destilliren. Mit Wasser wird ber kein Aldehyd gebildet.

tobromäther $C_4H_2Br_8O = (CBr_3.CHBr)_2O$ (?). — *Bildung.* Beim allmählichen Er- von Aethylidenoxychlorid mit (16 Atomen) Brom auf 100—210°, neben $C_2H_2Br_4$ rbromäther (KESSEL, *B.* 10, 1667). Beim Destilliren des Produktes geht erst O (Siedep.: 130—190°), dann $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 190—240°) und zuletzt $C_4Br_{10}O$: 240—280°) über. — Dicke Flüssigkeit. Siedet bei 450—470 mm unzersetzt bei 5°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Erhitzen mit Wasser: es ent- bei als einzige flüchtige Säure HBr.

rbromäther $C_4Br_{10}O$. — *Bildung.* S. Octobromäther. — Wurde nicht rein er- Zerfällt mit H_2O in Tribromessigsäure.

Trichlordibromäther $C_4H_5Cl_3Br_2O = CCl_2Br.CClBr.OC_2H_5$. — *Bildung.* Au chlorvinyläthyläther und Brom (BUSCH, *B.* 11, 446). — Flüssig, erstarrt in der Ki grofsen Krystallen, die bei $+17°$ schmelzen.

β-Jodäther $CH_2J.CH_2.OC_2H_5$ (*Glykoljodäthylin*), s. Glykol.

3. Propyläther $(C_3H_7)_2O$. Siedep.: 85—86° (CHANCEL, *A.* 151, 304; vgl. LINNE *A.* 161, 37).

Isopropyläther $(C_3H_7)_2O$. — *Bildung.* Aus Isopropyljodür und Silberoxyd (E MEYER, *A.* 126, 306). — Siedep.: 60—62°.

4. Butyläther $(C_4H_9)_2O$. 1. Normaler. Siedep.: 140,5° bei 741,5 mm; spec = 0,784 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 110).

2. Isobutyläther. Siedep.: 100—104°.

3. Secundärer $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}{>}CH\right)_2O$ entsteht aus salzsaurem Aldehyd und Zinkät Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,756 bei 21°. Giebt mit conc. HJ auf 130° secundäres C_4H_9J (KESSEL, *A.* 175, 50).

5. Isoamyläther $(C_5H_{11})_2O$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,7994 bei 0° (WÜ 1856, 564).

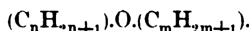
Pentyläther $(C_5H_{11})_2O$. — *Bildung.* Aus dem Jodür des Methylisopropylca und Ag_2O. — Siedep.: 163°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180—200° in Amyl Amylenhydrat (Methylisopropylcarbinol (WÜRTZ, *A.* 129, 366).

6. Hexyläther $(C_6H_{13})_2O$. — *Bildung.* Aus secundärem $C_6H_{13}J$ (aus Mann Ag_2O. — Siedep.: 203,5—208,5° (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1863, 521).

7. Octyläther $(C_8H_{17})_2O$. Normaler. — *Bildung.* Aus (Heracleum-)Octyl Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,8050 bei 17° (MÖSLINGER, *A.* 185, 56).

8. Cetyläther $(C_{16}H_{33})_2O$. Blätter. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300° (FRIDAU, *A.*

B. Gemischte Aether.



$(C_nH_{2n+1}).O.(C_mH_{2m+1})$.

1. Methyläthyläther $CH_3.O.C_2H_5$. — *Bildung.* Aus Jodmethyl und Natriu holat oder C_2H_5J und CH_3ONa (WILLIAMSON, *A.* 81, 77); bei der Einwirkung von oxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Jodmethyl und Jodäthyl (WÜRTZ, *J.* 185 — Siedep.: 11°.

2. Methylpropyläther $CH_3.O.C_3H_7$. Siedep.: 49—52° (CHANCEL).

3. Aethylpropyläther. 1. Normaler $C_2H_5.O.C_3H_7$. Siedep.: 68—70° (CH. 63—64° bei 748 mm (BRÜHL, *A.* 200, 177).

2. Aethylisopropyläther $C_3H_7.O.C_2H_5$. Siedep.: 54°; spec. Gew. = 0,744 (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 374). Zerfällt beim Erhitzen mit einprocentiger Schwe auf 150° in Weingeist und Isopropylalkohol (ELTEKOW)

4. Aethylbutyläther $C_4H_9.O.C_2H_5$. 1. Normaler. Siedep.: 91,7° bei 74 spec. Gew. = 0,7694 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 167).

2. Aethylisobutyläther $C_4H_9.O.C_2H_5$. Siedep.: 78—80°; spec. Gew. = (WÜRTZ, *A.* 93, 117).

5. Methylisoamyläther $CH_3.O.C_5H_{11}$. Siedep.: 92° (WILLIAMSON, *A.* 81, 80)

6. Aethylisoamyläther $C_2H_5.O.C_5H_{11}$ (WILLIAMSON). Siedep.: 112°; spec. Gew. bei 18° (REBOUL, TRUCHOT, *Z.* 1867, 439; GUTHRIE, *A.* 105, 37).

7. Aethylpentyläther aus Methylisopropylcarbinol $C_5H_{11}.O.C_2H_5$. Siedep.: 10 bei 742 mm; spec. Gew. = 0,759 bei 21° (REBOUL, TRUCHOT).

8. Propylamyläther $C_3H_7.O.C_5H_{11}$. Normaler. Siedep.: 125—130° (CHANC

9. Aethylhexyläther $C_6H_{13}.O.C_2H_5$. 1. Normaler. Siedep.: 134—137° (JANECEK, *A.* 187, 139).

Aus secundärem $C_8H_{17}Cl$ (aus Petroleum) und alkoholischem Kali. — Siedep.: 33°; spec. Gew. = 0,776 bei 13° (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 241; SCHORLEMMER, ł, 606).

Isomerer $CH_3(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ aus Dichloräther und Zinkäthyl. — Siedep.: ›ei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0° (LIEBEN).

lethylheptyläther $C_7H_{15}.O.CH_3$ aus Methylhexylcarbinol (aus Ricinusöl). Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,830 bei 16,5° (WILLS, *J.* 1853, 509).

thylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_2H_5$. 1. Normaler aus Heptyljodid. Siedep.: 165° 3 mm; spec. Gew. = 0,790 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 5).

ɩus Methylhexylcarbinol. Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,791 bei 16° (W.).

samylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_5H_{11}$ aus Methylhexylcarbinol. Siedep.: 220—221°; w.: = 0,608 bei 20° (W.).

thyloctyläther $C_8H_{17}.O.C_2H_5$. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 0,794 bei 17°.

thylcetyläther $C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 20° (BECKER, *A.* 102, 220).

samylcetyläther $C_{16}H_{33}.O.C_5H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 30° (BECKER).

V. Mercaptane.



$C_nH_{2n+1}(SH)$.

Mercaptane sind Thioalkohole, d. h. Alkohole, in denen der Sauerstoff durch vertreten ist. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch einen mehr Charakter, verbinden sich leicht mit Metalloxyden (z. B. mit HgO: *corpus mer-tum*). Doch gehen sie auch Verbindungen mit (organischen) Säuren ein. Die ›ne sieden niedriger als die entsprechenden Alkohole und haben einen durch-›en, unangenehmen Geruch. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch ihr n gegen concentrirte Schwefel- und Salpetersäure. Mit Ersterer entstehen keine herschwefelsäuren analoge Verbindungen, sondern die Mercaptane werden oxy-$_2H_5.SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, lpetersäure, selbst überschüssige und rauchende, oxydirt nur den Schwefel, indem lfonsäuren entstehen: $C_2H_5.S^{II}H + O_3 = C_2H_5.S^{VI}O_2.OH$. Die Chloride dieser Sul-n werden durch Zink und Salzsäure zu Mercaptanen reducirt (VOGT, *A.* 119, 152).



$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + 2H_2O + HCl.$$

ı erhält die Mercaptane beim Behandeln der Alkohole mit P_2S_5. Zu ihrer Dar-ıg lässt man ein Alkoholjodür auf KHS einwirken oder destillirt eine Lösung von wefelsaurem Salz mit einer Lösung von KSH. — Die Metallverbindungen erhält ekt aus den Mercaptanen und Metalloxyden. Die Quecksilberverbindung lässt sich › durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Oder man fällt das Mercaptan r alkoholischen Lösung eines Metallsalzes (Bleiacetat u. s. w.). Doch geht hier-eilen ein Theil der Säure des Metallsalzes in den Niederschlag ein (z. B. mit

thylmercaptan $CH_3.SH$. Siedep.: 20° (GREGORY, *A.* 15, 239).

rchlormethylmercaptan CCl_3SCl. — *Bildung.* Man leitet Chlor in mit wenig ›d versetzten Schwefelkohlenstoff, zerstört den gebildeten Chlorschwefel mit Wasser tillirt. — Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 146,5—148° (cor.); w. = 1,712 bei 12,8° (gegen H_2O von 0°). Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 200°, und Chlorschwefel. Beim Erhitzen mit Silber auf 160° entsteht $CSCl_2$. Mit Wasser erhitzt zerfällt es in CO_2, HCl und S; ebenso, und zwar sehr leicht, durch Alkalien. alpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird es in Trichlormethylsulfonsäurechlorid über-RATHKE, *A.* 167, 195). Bei der Einwirkung von Kaliumsulfit entsteht ein trisul-› Salz $C(SH)(SO_3K)_3$.

hylmercaptan $C_2H_5.SH$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von mit SO_2 gesättigtem ı Alkohol im Rohre entstehen Mercaptan, Aethylschwefelsäure (ENDEMANN, *A.* ı) und daneben Aether $(C_2H_5)_2O$ und freie Schwefelsäure. Wird auf 200° erhitzt let sich noch Schwefel ab (PAGLIANI, *B.* 11, 155). — *Darstellung.* Kalilauge von ›w. wird mit H_2S gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen einer gleich starken

Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk aus dem Wasserbade destillirt (LIEBIG, *A.* 11, enthält dann noch $(C_2H_5)_2S$ beigemengt (CLAESSON). Man bereitet C_2H_5SNa, verdunst alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in H_2O, entfernt durch Benzol das und versetzt mit verdünnter H_2SO_4 (CLAESSON). — Durchdringend lauchartig riechende keit. Siedep.: 36,2°; spec. Gew. = 0,835 bei 21° (LIEBIG). Sehr wenig löslich in Krystallisirt beim Verdunsten am Glasstab (durch Bildung des Hydrates?). Bro nach der Gleichung: $C_2H_5.SH + 3Br = C_2H_5Br + HBr + BrS$ (FRIEDEL, LADE *A.* 145, 189). Eine alkoholische Lösung von $FeCl_3$ wird durch Mercaptan gebläut (R *A.* 161, 148). — Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,23 oxydirt zu thioäthylsulfo Aethyl (S. 128); stärkere Salpetersäure erzeugt Aethylsulfonsäure.

Verbindungen (CLAESSON, *J. p.* [2] 15, 183): $C_2H_6S + 18H_2O$ entsteht bei Temperatur. In H_2O und C_2H_5SH unlösliche Krystalle. — $C_2H_5.SNa$ erhält man durc von Natrium in einem Gemisch von Mercaptan und reinem Aether oder aus C_2H_6 $C_2H_5.ONa$. — Undeutlich krystallisirte Masse, in Wasser und Alkohol löslich; verlie Kochen mit Wasser alles Mercaptan. Oxydirt sich an trockner Luft zu äthylsulfinsau trium. — $Zn(C_2H_5S)_2$. — $Cd(C_2H_5S)_2$. — $Hg(C_2H_5S)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmel (OTTO, *B.* 13, 1290). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 12—15 Thln. ko Alkohol (Liebig, *A.* 11, 17). Wird von Salpetersäure glatt in das Sulfonsäuresalz $(C_2H_5SO_3)_2$ übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° glatt in Quecksilber und disulfid (OTTO, *B.* 13, 1289). — $C_2H_5S.HgCl$. *Darstellung:* Durch Fällen einer alkoh Mercaptanlösung mit $HgCl_2$. — Blättchen (DEBUS, *A.* 72, 18); — Verbindung mit Jo $2Hg(C_2H_5S)_2.CHJ_3$. Nadeln. Schmelzp.: 85,5° (OPPENHEIM, JACKSON, *B.* 8, 1832). — T Gelber Niederschlag, leicht zersetzbar durch Säuren. — $C_2H_6S.TiCl_4$; — $2C_2H_6S.TiC$ MARÇAY, *Bl.* 20, 132). — $Sn(C_2H_5S)_4$. Dickes Oel, scheidet beim Kochen mit Wasser Z ab; zerfällt bei der trocknen Destillation in Zinn und Aethyldisulfid. — $Pb(C_2H_5S)_2$. Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° in PbS und Aethylsulfid (O $P(C_2H_5S)_3$ = Thiophosphorigsäureäther (S. 133). — $As(C_2H_5S)_3$. *Darstellung:* Aus As C_2H_5SNa. Widrig riechendes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Arsen und $(C_2H_5$ $SbCl_3.C_2H_6S$. Oel. — $Bi(C_2H_5S)_3$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°. Ziemlich leich in Alkohol, schwerer in Aether. — $Fe(C_2H_5S)_2$. Eisenoxydsalze werden durch Mercapta und vollständig reducirt. — $Co(C_2H_5S)_2$. — $Ni(C_2H_5S)_2$. — $Pt(C_2H_5S)_2$. Hellgelber Nied (ZEISE). — $Au.C_2H_5S$ (Z.).

Dichlormercaptan (?) $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl.CH_2.SCl$ (?) (GUTHRIE, *A.* 113, *Bildung.* Aus Aethylen C_2H_4 und SCl_2. — Senfölartig riechendes Oel, unlö H_2O, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Aether; spe = 1,408 bei 13°. Zersetzt sich beim Erhitzen.

3. Propylmercaptan $C_3H_7.SH$. 1. Normales. Siedep.: 67—68° (ROEMER, *B.* — $Hg.(C_3H_7S)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 68°. — 2. Isopropylmercaptan. Siedep.: 5 giebt mit Chromsäure C_3H_6S und bei der Oxydation mit Salpetersäure Isopropy säure $C_3H_7.SO_3H$ (CLAUS, *B.* 5, 659; 8, 532).

4. Butylmercaptane $C_4H_9.SH$. 1. Normales. Siedep.: 97—98°; spec. Gew. = bei 0° (SAYTZEW, GRABOWSKY, *A.* 171, 251; 175, 351). — 2. Isobutylmerc Siedep.: 88°; spec. Gew. = 0,848 bei 11,5° (HUMANN, *A.* 95, 256). — 3. Secundär mercaptan $(C_2H_5)CH(CH_3)SH$. Siedep.: 84—85°; spec. Gew. = 0,8299 bei $(C_4H_9S)_2Hg$ bildet bei 189° schmelzende Schuppen (REYMANN, *B.* 7, 1287).

5. Isoamylmercaptan $C_5H_{11}.SH$. Siedep.: 120,1° (cor.); spec. Gew. = 0,8548 (KOPP, *A.* 95, 346; vgl. KRUTZSCH, *A.* 52, 317; BALARD, *A.* 52, 313).

6. Hexylmercaptane $C_6H_{13}.SH$. 1. Mit Normalhexyl (?). Aus gechlortem (S Hexan und KHS. — Siedep.: 145—148° (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291). — secundärem Hexyl $(C_4H_9).CH(CH_3).SH$. Aus Mannit. — Siedep.: 142° (cor.); spe = 0,8856 bei 0°. — $(C_6H_{13}S)_2Hg$ ist flüssig und hat ein spec. Gew. = 1,6502 bei 0° MEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150).

7. Cetylmercaptan $C_{16}H_{33}.SH$. Krystallisirt, schmilzt bei 50,5° (FRIDAU, *A.* 8

8. Myricylmercaptan $C_{30}H_{61}.SH$. Amorphes, gelbliches Pulver. Schmelzp (PIEVERLING, *A.* 183, 349).

VI. Sulfide.



$(C_nH_{2n+1})_2S$.

tstehen durch Vertretung des Sauerstoffes in einfachen oder gemischten Aethern wefel. Man stellt sie dar durch Destillation der Alkoholjodüre oder ätherаren Salze mit Schwefelkaliumlösung. Hierbei entstehen aber auch Mercaptane, um so mehr, je gröfser die zugesetzte Wassermenge ist, weil ein Theil des ls durch Wasser in Alkali und Sulfhydrat zerlegt wird. Aus dem gleichen erden bei der Darstellung von Mercaptanen gleichzeitig Sulfide erhalten, naei Anwendung schwächerer Basen (Na_2S statt K_2S). Leitet man während der n H_2S ein, so wird weniger Sulfid gebildet. Durch Destillation mit Lösungen ali und ätherschwefelsaurem Salz wird dem Sulfid alles Mercaptan entzogen. + KHO = $C_2H_5.SK + H_2O$ und $C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$. *J. p.* [2] 15, 218).

ulfide sind flüssig, flüchtig, indifferent. Sie verbinden sich mit einigen Metallwie $HgCl_2$. Durch Salpetersäure werden sie in indifferente Sulfoxyde und Sulfone) übergeführt, indem ein oder zwei Atome Sauerstoff sich ablagern. duktionsmittel (Zn und HCl) gehen die Sulfoxyde (aber nicht die Sulfone) Sulfide über. Die Sulfone entstehen auch durch Behandeln von Sulfinsäure-Alkyljodüren, $C_2H_5.SO_2Na + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.C_2H_5$ (OTTO, *B.* 13, 1274). üre lagern sich direkt an die Sulfide an und bilden Jodüre starker Basen. ire liefern mit Silberoxyd die freien Basen. Letztere, sowie deren Salze sind rsetzt flüchtig (OEFELE). — Chlor wirkt auf die Sulfide substituirend ein. Atome) verbindet sich direkt mit den Sulfiden.

r Einwirkung von Alkoholjodüren auf Kaliumpolysulfid entstehen Polysulfide. werden ebenfalls gebildet bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptide LINNEMANN, *A.* 123, 273) $2C_2H_5.SNa + J_2 = 2NaJ + (C_2H_5)_2S_2$. Durch Rettel gehen sie in Monosulfide über. Salpetersäure erzeugt aus denselben zu Aether einer Thiosulfonsäure und dann eine Sulfonsäure: $(C_2H_5)_2S_2 + O_2$ S_2O_2 (= $C_2H_5SO_2.SC_2H_5$) und $(C_2H_5)_2S_2 + H_2O + O_5 = 2C_2H_5.SO_3H$ (LUKA-Z. 1868, 641).

ylsulfid $(CH_3)_2S$. Siedep.: 37,1—37,5° bei 754,7 mm (BECKMANN, *J. p.* [2] 17, . Gew. = 0,845 bei 21° (REGNAULT, *A.* 34, 26). Verbindet sich mit Brom zu tem Bromid $(CH_3)_2S.Br_2$ (CAHOURS, *A.* 135, 355). — $(CH_3)_2S.HgCl_2$. — Cl_4 (LOIR, *A.* 87, 371). — $(CH_3)_2S.HgJ_2$. Gelbe Krystalle, die bei 87° schmelzen 07, 234).

bildet die öligen Substitutionsprodukte $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl_2)_2S$ und $(CCl_3)_2S$, nur das letzte unzersetzt bei 156—160° siedet (RICHE, *A. ch.* [3] 43, 283).

ntrirte Salpetersäure oxydirt das Methylsulfid zu **salpetersaurem Schwefelyd** $(CH_3)_2SO.HNO_3$ (zerfliefsliche Nadeln), aus denen durch Baryumcarbonat das l als ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten wird, das beim Abkühlen das Oxyd verbindet sich direkt mit Salpetersäure und wird durch Zn und Schwefelmethyl reducirt.

hylsulfon $(CH_3)_2SO_2$, durch Erhitzen von Schwefelmethyl mit rauchender ire im zugeschmolzenen Rohre, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 109° und 238° ohne Zersetzung (SAYTZEW, *A.* 144, 148).

thylsulfin $(C_2H_3)_3S$. Schwefelmethyl verbindet sich, schon in der Kälte, mit zu Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$, das in Prismen krystallisirt. Durch wird daraus die stark alkalische, ölige Base erhalten. Auch beim Erhitzen felmethyl mit Aethylenbromid, Methylenjodid, HJ oder HBr entstehen Trimelze: $3(CH_3)_2S + C_2H_4.Br_2 = 2S(CH_3)_3Br + C_2H_4.S$ (CAHOURS, *A.* 125, 355; *h.* [5] 10, 13). Ebenso beim Erhitzen von (2 Mol.) CH_3J mit (1 Mol.) Schwefel ser (KLINGER, *B.* 10, 1880). — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind rfliefslich. — $(CH_3)_3S.Cl.AuCl_3$, dicke Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. — $PtCl_4$, Combinationen von Würfel und Oktaëder (KLINGER). — Trimethylsulfin- $(CH_3)_3S.HS + H_2O$. *Bildung:* Aus dem Oxyd und H_2S (BROWN, BLAIKIE, *J.* Verhält sich wie die Alkalisulfhydrate. Löst Trimethylsulfinoxyd und bildet das $[S(CH_3)_3]_2S$, das sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Methylsulfid umsetzt = $3(CH_3)_2S$. — Trimethylsulfinsulfid löst Schwefelantimon und Schwefel, ter Bildung von $[S(CH_3)_3]_2S_5$. Es oxydirt sich rasch an der Luft. — Hyposulfid $O_3 + H_2O$. *Bildung:* Bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Trimethylfid an der Luft (BROWN, BLAIKIE). — Rechtwinklige Prismen. Sehr hygroskopisch.

Unlöslich in Alkohol; liefert bei 135° Dimethylsulfid $(CH_3)_2S$. — **Trimethylsulfinchr** und -jodat explodiren bei 140° (BROWN, BLAIKIE). — Das Oxalat $[S(CH_3)_3]_2.C_2O_4$ + bildet hygroskopische Blätter. Es zerfällt bei 140° in Dimethyldisulfid und Oxalsäuremeth $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 = (CH_3)_2S_2 + (CH_3)_2.C_2O_4$.

Methyldisulfid $(CH_3)_2S_2$. Siedep.: 116—118° (CAHOURS, *A.* 61, 92); bei bei 743,8 mm (PIERRE, *A.* 80, 128); spec. Gew. = 1,06358 bei 0°; = 1,046 bei 18°. bindet sich mit Chlor zu $(CH_3)_2S_2Cl_2$, das gelbe, rhombische Krystallblätter bildet. überschüssiges Chlor entsteht Perchlormethylsulfid $(CCl_3)_2S$ (RICHE, *A.* 92, 356). dünnte Salpetersäure führt das Methyldisulfid in methylthiosulfonsaures Methyl (CH_3) über (LUKASCHEWICZ).

Perchlormethyltrisulfid $(CCl_3)_2S_3$ entsteht neben Perchlormethylmercaptan CCl beim Einleiten von trocknem Chlor in mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff. — Prismen, schmilzt bei 57,4°, zersetzt sich beim Destilliren (RATHKE, *A.* 167, 209).

2. Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Thionylchlorid (GAUHE, *A.* 143, 266); bei der Destillation von Quecksilbermercaptid: $(C_2H_5S)_2H$ $(C_2H_5)_2S$ + HgS. — Unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, Sie 91°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0° (PIERRE, *J.* 1851, 51); Siedep.: 91,9° bei 754,7 mm (MANN, *J. pr.* [2] 17, 451). Indifferent, entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff, bindet sich direkt mit einigen Chloriden u. s. w. — Aus einer alkoholischen Sublimat wird durch Aethylsulfid die Verbindung $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ krystallinisch gefällt. Sie kryst aus Aether, in monoklinen Prismen und schmilzt bei 90°. — $2(C_2H_5)_2S.PtCl_4$, gelbe Nadel bei 108° schmelzen (LOIR, *A. ch.* [3] 39. 441). — $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$, gelbe bei 110° schme Krystalle (LOIR. *A.* 107, 234). — $(C_2H_5)_2S.TiCl_4$; $2(C_2H_5)_2S.TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20,

Chlor wirkt auf Aethylsulfid ein unter Bildung von: $(C_2H_3Cl_2)_2S$ hellgelbe Fl keit, Siedep.: 167—172°; spec. Gew. = 1,547 bei 12°; — $(C_2H_2Cl_3)_2S$, flüssig; Si 189—192°; spec. Gew. = 1,219 bei 13,5°; — $(C_2HCl_4)_2S$, flüssig, Siedep.: 217—22 Durch weiteres Chloriren im direkten Sonnenlicht entstehen C_2Cl_6 und wahrsche $(C_2Cl_5)_2S$ (RICHE, *A.* 92, 358). — Das Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ entsteht au der Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthyldisulfid $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$, welches aus C_2H_4 und Cl_2S_2 erhält (GUTHRIE, *A.* 116, 241).

Brom verbindet sich mit Schwefeläthyl zu $(C_2H_5)_2SBr_2$, das gelbroth, krystallini und sich leicht zersetzt. Durch KJ erhält man daraus das Jodid $(C_2H_5)_2SJ_2$ als sch Flüssigkeit. Zinkäthyl führt das Jodid wieder in Aethylsulfid über (RATHKE, *A.* 152

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 oxydirt das Aethylsulfid zu dem **Oxyde** $(C_2H$ Dies ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der Kälte erstarr nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Zn und H_2SO_4 wird das Ox Aethylsulfid reducirt (SAYTZEW, *A.* 144, 153). — $(C_2H_5)_2SO.HNO_3$, Syrup (BECK *J. pr.* [2] 17, 473).

Durch rauchende Salpetersäure geht Aethylsulfid in **Aethylsulfon** $(C_2H_5)_2SO_2$ Dasselbe entsteht auch aus Bleiäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *B.* 12, Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248°. E sich in 6,4 Thl. Wasser bei 16°. Von PCl_5 oder Zinkäthyl wird es nicht ange (OEFELE, *A.* 132, 88).

Triäthylsulfinjodür $S(C_2H_5)_3J$ entsteht leicht beim Kochen von $(C_2H_5)_2S$ mit äthyl und etwas Wasser (OEFELE, *A.* 132, 82). Es bildet sich auch bei der Einwi von HJ auf Schwefeläthyl $(2[C_2H_5]_2S + HJ = S(C_2H_5)_3J + C_2H_5.SH)$, oder von H Mercaptan $(3C_2H_5.SH + HJ = S(C_2H_5)_3J + 2H_2S)$, und von Jodäthyl auf Mer $(C_2H_5.SH + 2C_2H_5J = S(C_2H_5)_3J + HJ$ (CAHOURS, *A.* 135, 352; 136, 151).

Das Jodür krystallisirt in rhombischen Blättern. Es löst sich leicht in Wasse zerfällt beim Destilliren in $(C_2H_5)_2S$ und C_2H_5J. Zinkäthyl ist ohne Wirkung a Jodür. — Durch Silberoxyd erhält man daraus das freie Triäthylsulfinoxydh $S(C_2H_5)_3.OH$ in sehr zerfliefslichen Krystallen. Dies ist eine starke Base, bläut Lac zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Die krystallisiren schwer und sind zerfliefslich.

Salze: DEHN, *A. Spl.* 4, 90. Das salzsaure Salz giebt mit $PtCl_4$ die Verbi $2(S(C_2H_5)_3.HCl).PtCl_4$ in dunkelrothgelben, monoklinen Prismen, die sich bei 20,7° in 3 Wasser lösen. — $S(C_2H_5)_3Cl.4HgCl_2$. Löslich in 65,8 Thl. Wasser von 20°, in 8 Thl. b — $S(C_2H_5)_3J.HgJ_2$. — $S(C_2H_5)_3J.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. p.* [2] 6, 82). — $S(C_2H_5)_3NO_3$. — Das Cyanid $S(C_2H_5)_3CN$ erhält man aus dem Jodür und AgCy. Es krystallisirt in und zerfällt beim Kochen mit Natron in $(C_2H_5)_2S$, NH_3 und Propionsäure (GAUHE, *Z.* 1868,

Aethyldisulfid $(C_2H_5)_2S_2$. — *Bildung.* Aus Mercaptan und conc. H_2SO_4: $2C_2$ + H_2SO_4 = $(C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590).

d (C_4H_4S)$_2$ und HJ (Siedep.: 127°) bei 160° (BÖTTINGER, *B.* 11, 2206). — Man ar durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali, Kaliumdisulfid und Wasser . 11, 1; MORIN, *A.* 32, 267; LÖWIG, KOPP, *A.* 35, 345; CAHOURS, *A.* 61, 98) h Versetzen einer wässrigen Natriummercaptidlösung mit etwas weniger als der en Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279). — Knoblauchartig riechen- Siedep.: 151° (CAHOURS); in Wasser sehr wenig löslich. Giebt mit verd. HNO_3 ulfonsaures Aethyl $C_2H_5SO_2.SC_2H_5$. Mit Jodäthyl liefert Aethyldisulfid Triäthyl- .

loräthyldisulfid ($CH_2Cl.CH_2$)$_2S_2$ entsteht aus Aethylen C_2H_4 und Chlorschwefel i 100° (GUTHRIE, *A.* 119, 91; 121, 108). — Blassgelbes Oel vom spec. Gew. ei 19°, dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem (CH_2[OH]. ntsteht, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor geht das Dichlor- id in Hexachloräthylsulfid ($C_2H_2Cl_3$)$_2$S über.

chloräthyldisulfid ($C_2H_2Cl_2$)$_2S_2$ erhält man beim Durchleiten von Aethylen enden Chlorschwefel (SCl). — Blassgelbes Oel, spec. Gew. = 1,599 bei 11°; nicht flüchtig, in Wasser unlöslich, giebt mit Chlor: ($C_2H_2Cl_3$)$_2$S (GUTHRIE, *A.*

yltetrasulfid (C_2H_5)$_2S_4$ bildet sich bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Mercap- in CS_2 gelöst. $2C_2H_5.SH + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_4 + 2HCl$. Es ist ein widrig Oel, das bei der Destillation im Dampfstrome in Trisulfid und Schwefel zer- m Erhitzen mit Schwefel auf 150° geht es in **Pentasulfid** (C_2H_5)$_2S_5$ über, ähe Masse bildet (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 214).

yläthylsulfid $CH_3.S.C_2H_5$. Siedep.: 65—66° (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 206); = 0,837 bei 20° (CLAESSON). Giebt bei der Oxydation öliges (CH_3)(C_2H_5)SO. S.C_2H_5).HgJ_2, gelbes Krystallpulver (LINNEMANN, *A.* 120, 64).

yläthylsulfon ($CH_3.C_2H_5$)SO_2. — *Bildung.* Beim Oxydiren des Sulfids)S mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, Feine Nadeln. Schmelzp.: 36°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und chwer in kaltem Aether, äufserst leicht in C_6H_6 und $CHCl_3$.

yldiäthylsulfinjodür (C_2H_5)$_2$.CH_3.SJ bildet sich durch Erwärmen auf 100°)$_2$S, CH_3J und $^1/_4$ Vol. H_2O (KRÜGER). — Es ist ein Syrup. Auch die anderen Base krystallisiren schwer, leichter die Doppelsalze. — Das Chloroplatinat krystal- ir, es schmilzt unter Zersetzung bei 214°. — (C_2H_5)$_2CH_3$.SCl.$AuCl_3$, lange, gelbe e bei 192° schmelzen. — (C_2H_5)$_2CH_3$.SCl.6$HgCl_2$, hexagonale Krystalle, Schmelzp.: C_2H_5)$_2CH_3$.SCN.HgJ_2.

isomere **Aethylmethyläthylsulfinjodür** (C_2H_5)(CH_3)S.C_2H_5J entsteht aus ylsulfür und C_2H_5J (KRÜGER). — Es krystallisirt in äufserst zerfliefslichen - Das Chloroplatinat schmilzt bei 186°; es krystallisirt monoklin und geht durch geriren seiner wässrigen Lösung in die isomere Verbindung des Methyldiäthylsulfins as Golddoppelsalz schmilzt bei 178°. — (C_2H_5)(CH_3S)(C_2H_5)CN.HgJ_2.
t man CH_3J und (C_2H_5)$_2$S auf 120°, statt auf 100°, so erhält man kein thylsulfinjodür, sondern Trimethyl- und Triäthylsulfinjodür: $2(C_2H_5)_2S + 3CH_3J$ SJ + (C_2H_5)$_3$SJ + C_2H_5J. Jodäthyl wirkt selbst bei 150° auf (CH_3)$_3$SJ nicht Jodmethyl und (C_2H_5)$_3$SJ setzen sich leicht um: $(C_2H_5)_3SJ + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ$ (KRÜGER).

ylsulfide (C_3H_7)$_2$S. 1. Mit Normalpropyl. Siedep.: 130—135°; spec. Gew. bei 17° (CAHOURS, *J.* 1873, 517). — S(C_3H_7)$_3$J (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 47). secundärem Propyl. Siedep.: 120,5° bei 763,1 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] Wird von Salpetersäure zu Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure ANN, *B.* 8, 533). Mit Chamäleonlösung erhält man Isopropylsulfon (C_3H_7)$_2SO_2$, linisch ist, bei 36° schmilzt und in Wasser äufserst leicht löslich ist (BECKMANN).

lsulfide (C_4H_9)$_2$S. 1. Mit Normalbutyl. Siedep.: 182°; spec. Gew. = 0,8523 YTZEW, *A.* 171, 253). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 führt es in das H_9)$_2$SO über, welches in Nadeln krystallisirt und bei 32° schmilzt. Rauchende ure erzeugt das Sulfon (C_4H_9)$_2SO_2$, Krystallplatten, Schmlzp.: 43,5° (GRABOWSKY, 8). — 2. Isobutylsulfid. Siedep.: 172—173° (bei 747 mm); (GRABOWSKY, *A.* 171, 254); Siedep.: 170,5 bei 752 mm; spec. Gew. = 0,8363 bei 10° (BECK- 3. Mit secundärem Butyl (C_4H_9)$_2$S. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8317 Verbindet sich mit CH_3J zu (C_4H_9)$_2$.CH_3.SJ (REYMANN, *B.* 7, 1288).

Isobutylsulfoxyd $(C_4H_9)_2SO$ entsteht durch Oxydation des Isobutylsulfid m centrirter HNO_3. Schmlzp.: 68,5°. In warmem Wasser schwerer löslich als in l — $(C_4H_9)_2SO.HNO_3$. Syrup. — Chamäleonlösung oxydirt das Sulfoxyd zu

Isobutylsulfon $(C_4H_9)_2SO_2$. Dieses ist flüssig, erstarrt im Kältegemisch und s dann bei + 17°. Spec. Gew. = 1,0056 bei 18°. Siedet unzersetzt bei 265°. Sehr dig (BECKMANN).

5. **Isoamylsulfid** $(C_5H_{11})_2S$. Siedep.: 216° (BALARD, *A.* 52, 312). — Giebt mit r der Salpetersäure:

Sulfoxyd $(C_5H_{11})_2SO$. Nadeln. Schmelzp.: 37—38°; in H_2O unlöslich (SA *A.* 139, 354).

Isoamylsulfon $(C_5H_{11})_2SO_2$. — *Bildung.* Beim Oxydiren des Isoamylsul $(C_5H_{11})_2SO$ mit Chamäleonlösung. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Sulfoxy Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° direkt zu Isoamylsulfonsäure, ohne das $(C_5H_{11})_2SO_2$ zu bilden (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 441). — Lange Nadeln. Schmlz Siedet unzersetzt bei 295°. Wenig löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in hol u. s. w. Sehr beständig. PCl_5, sowie Reduktionsmittel (HJ, Zn und H_2SO_4 u sind ohne Wirkung.

Isoamyldisulfid $(C_5H_{11})_2S_2$. Siedep.: 240—260°; spec. Gew. = 0,918 bei 19° (I *J.* 1847/48, 699).

Aethylisoamylsulfid $(C_5H_{11}.C_2H_5)S$. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = bei 0°. Giebt mit rauchender HNO_3 das Sulfoxyd $(C_5H_{11}.C_2H_5)SO$, ein dickes unzersetzt siedendes Oel; erstarrt im Kältegemisch. — Mit CH_3J auf 100° erhitzt, das Aethylisoamylsulfid nur Trimethylsulfinjodür. $(C_2H_5.C_5H_{11})S + 3CH_3J = S(CH$ $C_2H_5J + C_5H_{11}J$ (SAYTZEW, *A.* 139, 361; 144, 145).

Aethylisoamylsulfon $(C_5H_{11}.C_2H_5)SO_2$. — *Bildung.* Aus dem Sulfoxyd $C_2H_5)SO$ und $KMnO_4$ (BECKMANN). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemis schmilzt dann bei + 13,5°; spec. Gew. = 1,0315 bei 18°. Siedep.: 270°. — $(C_5H_1$ s. Amylen.

6. **Hexylsulfid** $(C_6H_{13})_2S$. Aus $C_6H_{13}.Cl$ (aus Petroleum) und K_2S. — Flüssig, 230° (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291).

7. **Octylsulfid** $(C_8H_{17})_2S$. — Aus Heracleum-Alkohol. — Siedet nicht unzerset 310°. Spec. Gew. = 0,8419 bei 17° (MÖSLINGER, *A.* 185, 59).

8. **Cetylsulfid** $(C_{16}H_{33})_2S$. Blättchen, Schmelzp.: 57,5° (FRIDAU, *A.* 83, 16).

VII. Selenide und Telluride.

Die Selenverbindungen entsprechen den Mercaptanen und Sulfiden. Vom Tell nur den Letzteren analoge Derivate bekannt. Beide Reihen von Körpern sind dungsweise und Verhalten den Schwefelverbindungen analog. Während aber die der Sulfide indifferent sind, zeigen die Oxyde der Selenide und Telluride einen sprochen basischen Charakter. Die Selen- und Tellurderivate nähern sich dadu metallorganischen Verbindungen.

1. **Methylselenid** $(CH_3)_2Se$ (JACKSON, *A.* 179, 1). — *Darstellung.* Man destill Lösung von Na_2Se (durch Eintragen von P_2Se_5 in Natronlauge bereitet) mit $KCH_3.S$ Höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58,2°. Schwerer als Wass darin unlöslich. Giebt mit $PtCl_4$ einen Niederschlag von $2(CH_3)_2Se.PtCl_4$, der aus in gelben Blättchen krystallisirt. — Bildet mit conc. HNO_3: $(CH_3)_2SeO.HNO_3$ — F bei 90,5° schmelzend. — Die wässrige Lösung des Nitrats erzeugt mit HCl einen schlag von $(CH_3)_2SeCl_2$ blättrige Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp.: 59,5°. — (CH gelbe Blätter, Schmelzp.: 82°; — $(CH_3)_2SeJ_2$.

Trimethylseleninjodid $(CH_3)_3SeJ$ entsteht aus Benzyldiselenid und CH_3J Wärme (JACKSON). — $([CH_3]_2SeCl)_2.PtCl_4$. Rothe Oktaëder.

Methyldiselenid $(CH_3)_2Se_2$. — *Bildung.* Aus K_2Se_2 und KCH_3SO_4. Röthli unangenehm riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. L in verd. HNO_3; die Lösung mit HCl verdunstet, giebt Krystalle von (CH$_3$SeO[OI (WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 5; RATHKE, *A.* 152, 211).

lenmercaptan $C_2H_5.SeH$ (WÖHLER, SIEMENS, *A.* 61, 360). — *Bildung.* Aus KHSe Ca$(C_2H_5.SO_4)_2$. — Flüssig, nicht in reinem Zustande erhalten. Siedet weit unter 100°. wer als Wasser und darin unlöslich. Von widrigem Geruch. Verbindet sich lebhaft IgO.

Aethylselenid $(C_2H_5)_2Se$. — *Darstellung.* Wie $(CH_3)_2Se$ (RATHKE, *A.* 152, 210). Das lelenäthyl wird mit Aetzkalilösung, $C_2H_5KSO_4$ und etwas Phosphor destillirt (PIEVERLING, ', 331). — Siedep.: 108°; riecht nicht unangenehm. In Wasser unlöslich. Die g des Selenäthyls in verd. HNO_3 giebt mit HCl einen Niederschlag von flüssigem $SeCl_2$. Das Chlorid bildet mit NH_3 ein krystallisirtes Oxychlorid $([C_2H_5]_2Se)_2OCl_2$. elenäthyl verbindet sich mit C_2H_5J zu krystallisirtem $(C_2H_5)_3SeJ$. Die daraus mit bereitete Base reagirt stark alkalisch und bildet krystallisirbare Salze. — Ein nen Blättern krystallisirendes Doppelsalz $2(C_2H_5)_3SeCl.ZnCl_2$ entsteht aus $Se(C_2H_5)_2Cl_2$ $SeCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$. — $([C_2H_5]_3SeCl)_2PtCl_4$. Monokline Krystalle (SCHIMPER, *J.* 815).

athyldiselenid $(C_2H_5)_2Se_2$. — *Bildung.* Aus $KC_2H_5SO_4$ und K_2Se_2. — Höchst riechende röthlichgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 186°.

ie Lösung desselben in verdünnter HNO_3 giebt mit HCl monokline Krystalle $Se_2O_2(OH)_2Cl_2 = 2C_2H_5SeO(OH)Cl$; (RATHKE, *A.* 152, 219, giebt die unwahrschein- Formel $C_2H_5SeO_2H.HCl$). Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und werden SO_2 zu Aethyldiselenid reducirt. (Vergl. JOY, *A.* 86, 35).

Methyltellurid $(CH_3)_2Te$. — *Darstellung.* Aus K_2Te und $(CH_3SO_4)_2Ba$ (WÖHLER, *A.* 93, 233).

lassgelbes, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 82°. Wird durch Salpeter- oxydirt zu $(CH_3)_2TeO.HNO_3$. Aus der salpetersauren Lösung fällt Salzsäure, kry- tes, bei 97,5° schmelzendes $(CH_3)_2TeCl_2$. — Salze: HEEREN, *J.* 1861, 566. — $TeO.(CH_3)_2TeBr_2$. — $2(CH_3)_2Te.H_2SO_4$. — $2(CH_3)_2TeH_2CO_3$. — $(CH_3)_2TeBr_2$, sechsseitige n. Schmelzp.: 89°.

Aethyltellurid $(C_2H_5)_2Te$. — *Bildung.* Aus K_2Te und $KC_2H_5SO_4$ (WÖHLER 69; vergl. WÖHLER, *A.* 35, 111; MALLET, *A.* 79, 223). — Rothgelbe, widerlich nde Flüssigkeit. Siedep.: 98° (HEEREN, *J.* 1861, 565). In Wasser kaum löslich; t sich an der Luft. Salpetersäure bildet $(C_2H_5)_2TeO.HNO_3$, das in monoklinen llen anschiefst. Conc. HCl fällt aus der Lösung des Nitrates das ölige Chlorid $_2TeCl_2$. Ammoniak erzeugt aus dem Chlorid das in sechsseitigen Prismen kry- rende Oxychlorid $([C_2H_5]_2Te)_2Cl_2O$. Letzteres giebt, beim Behandeln mit Ag_2SO_4, rystallisirtes Sulfat $([C_2H_5]_2Te)_2.H_2SO_4$. — Das freie Oxyd entsteht aus dem d und Ag_2O. Es reagirt alkalisch, ist aber sehr unbeständig. Durch SO_2 wird es zu $(C_2H_5)_2Te$ reducirt. Salze: HEEREN.

Triäthyltellurjodür $(C_2H_5)_3TeJ$. Telluräthyl verbindet sich bei 50° mit C_2H_5J. Jodür bildet monokline Tafeln und Säulen. Schmelzp.: 90—92°. Die mit Ag_2O erhaltene Base ist alkalisch und wenig beständig (BECKER, *A.* 180, 263; CAHOURS, [5] 10, 50).

Isoamyltellurid $(C_5H_{11})_2Te$. — Rothgelbe, übelriechende Flüssigkeit. Siedep.: 198° ate: WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 1).

n den Alkoholen kann nicht blofs der Sauerstoff durch Schwefel, Selen und Tellur tzt werden, es kann auch der Wasserstoff im Radikal substituirt werden, und zwar Cl, Br und J. Diese Substitutionsprodukte können aber nicht direkt dargestellt n, weil Chlor und Brom auf die Alkohole zunächst oxydirend (Wasserstoff entzie- einwirken. Man erhält sie aber leicht durch Vereinigen der Glykole mit Haloïd- , und sind deshalb die gechlorten u. s. w. Alkohole bei den Glykolen ab- elt. An jener Stelle sind auch die Amidoalkohole abgehandelt.

VIII. Metallorganische Verbindungen.

e Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradikalen zeichnen sich durch grofse mpfähigkeit aus. Sie sind meist flüchtig und gestatten daher häufig, durch Dampf- bestimmungen, das Atomgewicht (und die Werthigkeit) der Metalle zu ermitteln. e gewöhnlichste Darstellungsweise eines Metallradikals ist Einwirkung von Alkohol- auf die Natriumlegirung des Metalls. Manche Metalle (Zn, Mg, Sn..) verbinden

sich direkt mit dem Alkoholjodür, und die entstandene Verbindung (z. B. ZnC_2H_5J) lie beim Destilliren das Metallradikal. Oder man behandelt Metallchloride mit Zinkä und seinen Homologen. Ein drittes Verfahren besteht im Verdrängen des Metalls seiner Alkylverbindung durch ein positiveres Metall (Darstellung von NaC_2H_5, $Zn[C_2H_5]_2$, von $Zn[C_2H_5]_2$ aus $Hg[C_2H_5]_2$) (CAHOURS, *A. ch.* [3] 58, 5).

Bis jetzt sind freie Metallradikale nur in der Reihe der **primären, gesätti** Alkohole bekannt. Die zweisäurigen Alkoholen entsprechenden Metallradikale sind bekannt. Folgende Metalle gehen **keine** Verbindungen mit Alkoholradikalen ein: Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Ag, Au, Os (BUCKTON, *A.* 109, 225; CARIUS, WANKLYN, *A.* 69). Platin und Iridium gehen nur als Chlorüre (wie $PtCl_2$, $PtBr_2$) Verbindungen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ein.

1. Natriumäthyl $C_2H_5.Na$. — *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Natrium (BUCKTON, *A.* 112, 222). — Nicht im freien Zustande bekannt. Natrium löst sich in Kälte in Zinkäthyl, indem Zink gefällt wird. Die Lösung scheidet beim Abkühlen 0° rhombische Tafeln der **Verbindung** $NaC_2H_5.Zn(C_2H_5)_2$ aus, die bei 27° schmelzen, sich bei der Destillation zersetzen, unter Abscheidung von Na und Zn. Die Verbindung oxydirt sich äußerst leicht, wird durch Wasser sofort zersetzt und verbindet sich mit CO_2 zu propionsaurem Natrium (WANKLYN, *A.* 108, 67). Mit Quecksilber und Zink erhitzt, entsteht Natriumamalgam und Zinkäthyl: $2\,NaC_2H_5 + Hg + Zn = Hg... Zn(C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Hg und Fe, Cu oder Ag entstehen $Hg(C_2H_5)_2$ und Natriumamalgam — aber mit Hg und Mg Magnesiumäthyl (WANKLYN, Z. 1866, 253). Beim Erwärmen mit Kohlenoxyd erhält man Propion $CO(C_2H_5)_2$ (WANKLYN, *A.* 140, 211).

Ebenso kann **Natriummethyl** $NaCH_3$ (WANKLYN, *A.* 111, 234) und noch leichter **Kaliumäthyl** erhalten werden.

2. Berylliumäthyl $Be(C_2H_5)_2$. — *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Beryllium bei 130°. An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Siedep.: 185—188° (CAHOURS, *J.* 1873, 520).

Berylliumpropyl $Be(C_3H_7)_2$. — *Bildung* wie $Be(C_2H_5)_2$. — An der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Siedep.: 244—246° (CAHOURS).

3. Magnesiumäthyl $Mg(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Magnesium und Jodäthyl. — Flüssig, selbstentzündlich (HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206; — CAHOURS, *A.* 114, 240).

4. Zinkmethyl $(CH_3)_2Zn$ (FRANKLAND, *A.* 85, 346; 111, 62). — *Bildung.* Aus CH_3J und Zn und Destillation der entstandenen Verbindung $2ZnCH_3J$ (= $Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2$). — Beim Erhitzen von Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$ mit Zink auf 120° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 118).

Darstellung. Im Digestor bringt man zu 1 kg CH_3J so viel granulirtes und stark angeätztes Zink, dass dasselbe 8 cm über das Niveau des Jodmethyls hervorragt. Der Digestor darf davon nur zur Hälfte gefüllt sein. Man erhitzt 24 Stunden lang auf 100°, kühlt stark, lässt durch Heben der Schraube die Gase austreten und erhitzt wieder 4—5 Tage im Dampfbade. Endlich wird das $Zn(CH_3)_2$ im Oelbade abdestillirt, nachdem vorher die Luft aus der Vorlage durch trocknes CO_2-Gas verdrängt ist (BUTLEROW, *A.* 144, 2). — 120 Thle. CH_3J, 90 Thle. Zinkfeile, 100 Thle. einprocentiges Natriumamalgam und einige Tropfen Essigäther werden im Glaskolben am aufrechten Kühler auf 45° und dann auf 90° erhitzt, bis der Kolbeninhalt (nach etwa 36 Stunden) erstarrt. Der Kühler ist mit einem 40 cm tief in Quecksilber eintauchenden Ableitungsrohre versehen. Man destillirt schließlich aus dem Ölbade (LADENBURG, *A.* 173, 147). — Aus Jodmethyl und Zinkkupfer. Man mengt 9 Thle. Zinkfeilspäne mit 1 Thl. Kupferpulver (erhalten durch Reduktion von CuO bei möglichst niederer Temperatur) und erhitzt das Gemenge in einem durch ein Capillarrohr verschlossenen Kolben über freiem Feuer unter beständigem Drehen einige Minuten lang, bis es dunkelgrau und glanzlos geworden ist. Es wird dann mit Jodmethyl übergossen (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 35, 569).

Bei 46° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,386 bei 10,5°. Entzündet sich an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser sofort in Methan und Zinkoxydhydrat. Bei allmählichem Zutritt von Luft zu Zinkmethyl entsteht eine camphorig-riechende, krystallinische Masse $Zn(CH_3).OCH_3$ und daneben wenig Zinkmethylat $Zn(OCH_3)_2$. Der erste Körper entsteht auch aus Zinkmethyl und **wenig** Holzgeist: $Zn(CH_3)_2 + CH_3.OH = ZnCH_3.OCH_3 + CH_4$. Er zerfällt mit Wasser in Methan, Holzgeist und $Zn(OH)_2$. Bei **überschüssigem** Holzgeist erhält man: $Zn(CH_3)_2 + 2\,CH_3.OH = Zn(OCH_3)_2 + 2\,CH_4$ (BUTLEROW, Z. 1864, 467).

$CH_2.OC_2H_5$ erhielt LADENBURG (*A.* 173, 148) bei der Einwirkung von Zinkmethyl ...elsäureäther in schönen Krystallen.

...äthyl (FRANKLAND, *A.* 95, 28). *Bildung.* Wie $Zn(CH_3)_2$. — *Darstellung.* Man ...am Rückflusskühler im Wasserbade Zink, dem etwas Zinknatrium zugesetzt ist, mit ...l und destillirt dann aus dem Oelbade. Man verbindet den Kühler mit einem in Queck...sehenden Rohre (BEILSTEIN, ALEXEJEW, *Bl.* 2, 51.; vgl. BEILSTEIN, RIETH, *A.* 123, ...6, 248). — Man digerirt gesiebte Zinkfeile mit Jodäthyl oder Bromäthyl (WICHELHAUS, 321). — Man digerirt Zink mit Jodäthyl unter Zusatz von wenig (2 g) Zinkäthyl ...r, *A.* 152, 220). — Mit Jodäthyl und Zinkkupfer, wie bei Zinkmethyl (GLADSTONE,

...blose Flüssigkeit; Siedep.: 118°; spec. Gew. = 1,182 bei 18°. Entzündet sich an ...t und verbrennt mit weißer Flamme. Eine ätherische Lösung von Zinkäthyl ...im Stehen an der Luft $Zn(C_2H_5)_2O$ und dann Zinkäthylat $Zn(OC_2H_5)_2$. Ebenso ... durch Schwefel Zinkmercaptid $(C_2H_5S)_2Zn$. Wasser zersetzt das Zinkäthyl heftig in Zinkoxydhydrat und Aethan. Alkohol wirkt nach der Gleichung ein: $..)_2 + 2C_2H_6O = Zn(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_6$. Im Chlorgase entzündet sich das Zink... Brom und Jod wirken heftig ein. Wird hierbei abgekühlt, so entstehen Jodzink ...äthyl. Trocknes Ammoniakgas in ätherisches Zinkäthyl geleitet, fällt amor... Aether unlösliches Zinkamid $Zn(C_2H_5)_2 + 2NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2C_2H_6$. Ebenso mit Äthylamin $C_2H_5.NH_2$: $Zn(N.C_2H_5H)_2$ und mit Diäthylamin: $Zn[N.(C_2H_5)_2]_2$ ...LAND, *J.* 1857, 418). In gleicher Weise wirken Säureamide ein; Oxamid giebt ZnH_2, Acetamid: $(C_2H_3O.NH)_2Zn$.

...wefelsäure- oder Schwefligsäureanhydrid bilden mit Zinkäthyl äthylsulfin... Zink. Chloroform bildet mit Zinkäthyl Amylen, Bromoform giebt Propylen. ...irken sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Chlorsilber reagirt nach der Gleichung: $...)_2 + 2AgCl = Ag_2 + (C_2H_5)_2 + ZnCl_2$. Ebenso Kupferchlorid und Eisenjodür. ...ylnitrit wirkt auf eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Zinkäthyl ein ...r Gleichung: $Zn(C_2H_5)_2 + 2C_5H_{11}NO_2 = ZnC_2H_5.OC_5H_{11} + C_2H_5OC_5H_{11} + 2NO$. ...entrirter Lösung entsteht Triäthylamin. Beim Erwärmen von Zinkäthyl mit sal...rem Aethyl tritt eine äußerst heftige Explosion ein (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 536). ...ckoxyd wird von einer ätherischen Zinkäthyllösung absorbirt unter Bildung von $...)_2(NO)_4 = (C_2H_5.N_2O_2)_2Zn + Zn(C_2H_5)_2$. Die Verbindung bildet rhombische ...e, welche unter 100° schmelzen und durch Wasser zersetzt werden in Aethan und ...-dinitroäthylsaures Zink $C_2H_5.N_2O_2.Zn(OH)$. Aus der wässrigen Lösung ...deren fällt Kohlensäure Zinkcarbonat, und gelöst bleibt neutrales dinitroäthyl... Zink: $2C_2H_5.N_2O_2.Zn(OH) + CO_2 = (C_2H_5N_2O_2)_2Zn + ZnCO_3 + H_2O$ (FRANK...l. 99, 342). Das neutrale Zinksalz krystallirt mit 1 Mol. Wasser in großen rhombi...rismen. Aus dem Zinksalze lassen sich andere krystallisirbare Salze darstellen, die ...äure $C_2H_5.N\overset{O}{—}N(OH)$ kann aber nur in verdünnter wässriger Lösung erhalten — Das Zinksalz giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam Ammoniak und ...min (ZUCKSCHWERDT, *A.* 174, 302).

...kmethyl verbindet sich gleichfalls mit Stickoxyd.

...ropyl $Zn(C_3H_7)_2$ mit **Normalpropyl.** Sdp.: 146° (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 1136); ...8—160° (CAHOURS, *J.* 1873, 518).

...obutyl $Zn(C_4H_9)_2$. Siedep.: 185—188° (CAHOURS, *Bl.* 21, 357).

...oamyl $Zn(C_5H_{11})_2$. Siedep.: 220°; spec. Gew. = 1,022 bei 0° (FRANKLAND, ...60; FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 122).

...miumäthyl $Cd(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Cadmiumblech und Jodäthyl. — Entzündet der Luft (WANKLYN, *J.* 1856, 553).

...ecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$. — Jodmethyl verbindet sich mit Quecksilber im ...cht zu Quecksilbermethyljodid $Hg.CH_3J$, das in Blättchen krystallisirt, bei ...milzt und sublimirt (FRANKLAND, *A.* 85, 361). Beim Behandeln mit Silber...rhält man daraus das salpetersaure Salz $Hg.CH_3NO_3$ in Blättchen, die bei ...melzen (STRECKER, *A.* 92, 79). Durch Destillation des Jodürs mit festem Cyan...entsteht Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$ eine in Wasser fast unlösliche, bei ...siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 3,069. Es lässt sich leichter darstellen ...übergießen von Natriumamalgam mit 10 Thln. CH_3J und 1 Thl. Essigäther ...LAND, DUPPA, 130, 105). — Jod wirkt auf Quecksilbermethyl lebhaft ein unter ...von $HgCH_3J$. Concentrirte Salzsäure bildet Methan und $HgCH_3Cl$ (BUCKTON,

A. 108, 103), dessen spec. Gew. = 4,063 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). — Concentrir säure wirkt bei 130° ein unter Bildung des Acetats: $Hg(CH_3)_2 + C_2H_4O_2 = C_3H_6O_2 + CH_4$. Letzteres krystallisirt aus Eisessig in dünnen rhombischen Schmelzp.: 142—143° (OTTO, *Z.* 1870, 25).

Quecksilberäthyl $Hg(C_2H_5)_2$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und $HgCl_2$ ode (BUCKTON, *A.* 109, 218). — *Darstellung.* Man übergiefst ½procentiges Natriumama Jodäthyl (oder Bromäthyl) (CHAPMAN, *Z.* 1866, 376), dem $^1/_{10}$ seines Gewichtes Essig gesetzt ist (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 109).

In Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.: 159°; spec. Gew. = 2,444. Sel Durch Erhitzen mit Metallen (Zn, Cd, Bi) wird Quecksilber gefällt und ein Meta gebildet. Mit Fe, Cu, Ag, Au konnten keine solche Derivate erhalten werden (*A.* 1 Im Chlorgase entzündet sich Quecksilberäthyl. Mit Jod erhält man: $Hg(C_2H$ $= HgC_2H_5J + C_2H_5J$ (BUCKTON, *A.* 112, 220). Aehnlich wirken concentrirte S und Sublimat: $Hg(C_2H_5)_2 + HgCl_2 = 2\,HgC_2H_5Cl$.

Quecksilberäthyljodür HgC_2H_5J, entsteht aus Quecksilber und Jodäthyl streuten Tageslichte, aber nicht an der Sonne, weil es durch direktes Sonnenlic Bildung von HgJ_2 zersetzt wird (STRECKER, *A.* 92, 75). — Blättchen; sublimirt

Durch Silberoxyd kann aus dem Jodür die freie Base $Hg.C_2H_5.OH$ d werden. Sie ist eine in Wasser leicht lösliche, caustische Flüssigkeit, die Ammo seinen Salzen austreibt, Thonerde und andere Metalloxyde fällt und sich direkt r ren verbindet.

Salze: STRECKER, *A.* 92, 97; DÜNHAUPT, *A.* 92, 379. — HgC_2H_5Cl erhält Quecksilberäthyl und Sublimat (FRANKLAND, *A.* 111, 60). Silberglänzende Blättche miren bei 40°. Spec. Gew. = 3,482 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). — $Hg(C_2H_5)Br$. — Hg(— $(C_2H_5Hg)_2S$. — $(HgC_2H_5).NO_3$ Prismen (ST.); talgartige Masse (D.). Sehr leicht l Wasser, weniger in Alkohol. — $(HgC_2H_5)_2SO_4$. Blättchen. — Acetat $Hg(C_2H_5$ Schmelzp.: 178° (OTTO).

Ein gemischtes Quecksilberradikal $HgCH_3.C_2H_5$ existirt nicht. Que methyljodid und Zinkäthyl wirken nach der Gleichung: $2\,HgCH_3J + 2\,Zn(C$ $Zn(CH_3)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2$. Ebenso erhält man aus Quecksilberäthylchlo Zinkmethyl: $2\,HgC_2H_5Cl + Zn(CH_3)_2 = Hg(CH_3)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$ (FRA *A.* 111, 57). Quecksilberäthyljodür und Zinkäthyl bilden ZnJ_2 und $Hg(C_2H_5)_2$ (B *A.* 109, 222).

Quecksilberpropyl $Hg(C_3H_7)_2$. — Siedep.: 189—191°. Spec. Gew. = 2,124 (CAHOURS, *J.* 1873, 517).

Quecksilberisobutyl $Hg(C_4H_9)_2$. — Siedep.: 205—207°. Spec. Gew. = 1,835 (CAHOURS).

Quecksilberisoamyl $Hg(C_5H_{11})_2$. — Siedet nicht unzersetzt, ist aber mit dämpfen flüchtig. Spec. Gew. = 1,6663 bei 0°. — $HgC_5H_{11}Cl$, Nadeln. Schmelzp.: $HgC_5H_{11}J$, Schuppen. Schmelzp.: 122° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 110).

Quecksilberoctyl $Hg(C_8H_{17})_2$. — *Bildung.* Aus Octyljodür, Natriumamalg Essigäther (EICHLER, *B.* 12, 1880). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 17°. Nicht Zerfällt bei 200° in Quecksilber und Dioctyl. Unlöslich in Wasser, leicht löslic kohol, Aether, Benzol.

Quecksilberoctyloxydhydrat $C_8H_{17}Hg(OH)$. — *Darstellung.* Aus dem und Ag_2O (EICHLER). — Gelbe Blättchen. Schmelzp. 75°. Wenig löslich in heifsem ungemein leicht in kaltem Alkohol. Reagirt stark alkalisch, treibt NH_3 aus, f talloxyde. — $Hg.C_8H_{17}.J$, Krystalle; leicht löslich in heifsem Alkohol.

7. Aluminiummethyl $Al(CH_3)_3$. — *Bildung.* Aus Quecksilbermethyl und Al bei 100°. — Bei 130° siedende Flüssigkeit, die bei 0° krystallinisch erstarrt. zündet sich an der Luft. Dampfdichte bei 240° = 2,80 (Theorie = 2,5) (BUCKT LING, *A. Spl.* 4, 112).

Aluminiumäthyl $Al(C_2H_5)_3$. — *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Al (BUCKTON, ODLING). — Bei 194° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft er Wird von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. — Aluminium verbin bei 130° mit Jodäthyl zu $Al(C_2H_5)_3J_3$ — eine bei 340—350° siedende, an d rauchende Flüssigkeit, die von Wasser heftig zersetzt wird. Mit Zinkäthyl li $Al(C_2H_5)_3$ (CAHOURS, *A.* 114, 242; vergl. HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206)

iumpropyl $Al(C_3H_7)_3$. — An der Luft entzündliche, bei 248—252° siedende it (CAHOURS).

iumisobutyl $Al(C_4H_9)_3$. — An der Luft rauchende Flüssigkeit (CAHOURS, 22).

lliumäthyl (HARTWIG, *A.* 176, 256; vergl. HANSEN, *B.* 3, 9). — $Tl(C_2H_5)_2Cl$ bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Thallium-Cl_3. Es krystallisirt aus Alkohol in Schuppen, die sich bei 190° unter Ver-nd Bildung von TlCl zesetzen. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Tem-,76 Thle. und bei 92° 3,37 Thle. des Chlorids; 100 Thle. Alkohol lösen bei 78° . Es verbindet sich nicht mit Platinchlorid. Aus dem Chlorid lassen sich durch g mit Silbersalzen andere Salze darstellen.

$C_2H_5)_2J$ Blättchen; verpufft bei 195°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,1 Thl. und 0,34 Thl.; 100 Thle. kalter Alkohol lösen 0,07 Thl. und bei Siedehitze 0,08 Thl. $_2NO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 70° 5,67 Thle. Salz. — Das Sulfat bildet Na-e bei 205° verpuffen. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 65,4 Thle., und bei 90° 87,3 hle. — Das Phosphat $[Tl(C_2H_5)_2]_3PO_4$ krystallisirt in Nadeln, welche in warmem weniger löslich sind als in kaltem. Es verpufft bei 189°. 100 Thle. kaltes Wasser 1,7 Thle., aber bei 75° nur 20,7 Thle. — Das Acetat schmilzt bei 212°; bei vor-n Erhitzen destillirt es gröfstentheils unzersetzt bei 245°.

Freie Base $Tl(C_2H_5)_2OH$ erhält man aus dem Sulfat und Baryt, aber nicht aus rid oder Jodid und Silberoxyd. Sie bildet feine Nadeln, die in kaltem Wasser sind, als in heifsem (100 Thle. kaltes Wasser lösen 15,1 Thle. und bei 88° nur Die Base reagirt stark alkalisch, absorbirt aber keine Kohlensäure.

Thalliumäthyl konnte nicht erhalten werden: beim Erhitzen von Thallium-ür mit Zinkäthyl wird freies Thallium abgeschieden.

n verbindet sich direkt mit Alkoholjodüren; mit C_2H_5J zu $Sn(C_2H_5J)_2$. — Beim n von SnNa-Legirungen mit Jodüren entstehen Zinnalkyljodüre $[Sn(C_2H_5)_3J]$ und mreichen Legirungen freie Zinnalkyle $[Sn(C_2H_5)_4; Sn(C_2H_5)_3 \ldots]$.

tramethyl $Sn(CH_3)_4$. — *Darstellung.* Zinnnatrium (mit 14% Na) wird mit ³/₄ richtes Jodmethyl erst im Wasserbade und dann auf 120° erhitzt. Beim Destilliren n ein leicht zu trennendes Gemenge von $Sn(CH_3)_4$ (Siedep.: 78°) und $Sn(CH_3)_3J$ 70°) (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 75; CAHOURS). — Aetherartig riechende, in Wasser Flüssigkeit. Siedep.: 78°; spec. Gew. = 1,3138 bei 0° (L.). Reducirt aus ber Silbernitratlösung Silber.

trimethyljodür $Sn(CH_3)_3J$. Bei 170° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,1432 ADENBURG). Es wird in gröfserer Menge gewonnen bei der Einwirkung von Zinntetramethyl. Liefert beim Behandeln mit Natrium $Sn(CH_3)_4$, aber kein (L.). — Salze: CAHOURS, *A.* 114, 377. — $Sn(CH_3)_3J.2NH_3$ (CAHOURS, *A.* 122, $n(CH_3)_3]_2SO_4$. — Formiat $Sn(CH_3)_3CHO_2$. Leicht schmelzbare Prismen. Sublimirbar. $Sn(CH_3)_3.C_2H_3O_2$. — Zinntrimethyläthylat $Sn(CH_3)_3.OC_2H_5$ (LADENBURG, *B.* 3, 358). Freie Base $Sn(CH_3)_3.OH$ bildet unzersetzt flüchtige Prismen, die sich leicht in und wenig in Wasser lösen.

dimethyljodür $Sn(CH_3)_2J_2$ entsteht beim Erhitzen von Zinnblech mit Jod-uf 150° (CAHOURS). — Aus Aetheralkohol krystallisirt die Verbindung in gelben, n Krystallen, die bei 30° schmelzen und bei 228° sieden. Spec. Gew. = 2,872 Aus der wässrigen Lösung fällt Ammoniak pulvriges, amorphes, in Wasser s Oxyd $Sn(CH_3)_2O$. Dasselbe löst sich leicht in Säuren und bildet krystalli-alze. — $Sn(CH_3)_2Cl_2$ Prismen. Schmelzp.: 90°, Siedep.: 188—190°. — $Sn(CH_3)_2Br_2$, 08—210°. — $Sn(CH_3)_2.SO_4$ (CAHOURS, *A.* 114, 367).

traäthyl $Sn(C_2H_5)_4$. — *Bildung.* Bei der Destillation von Zinndiäthyl; — diäthyljodür und Zinkäthyl (BUCKTON, *A.* 109, 225; 112, 223; FRANKLAND, 5). — Aus Zinnchlorür und Zinkäthyl. $2SnCl_2 + 4Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 +$ $nC_2H_5)Cl$. — *Darstellung* von Zinntetraäthyl: FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* 35, 130. Wasser unlösliche, brennbare Flüssigkeit, die bei 181° unzersetzt siedet. Spec. Gew. bei 23° (F.). Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entweicht Aethan: $+ HCl = C_2H_6 + Sn(C_2H_5)_3Cl$. Aehnlich wirken Zinnchlorid und Jod: $)_4 + SnCl_4 = 4Sn(C_2H_5)_3Cl$; — $Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = C_2H_5J + Sn(C_2H_5)_3J$. Na, Mg und Al nicht angegriffen. Absorbirt langsam SO_2; bleibt das Gemenge st stehen, so scheiden sich Zinntriäthylsalze aus: $[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$ und $C_2H_5.SO_3$. (F., L.).

Zinntriäthyljodür $Sn(C_2H_5)_3J$ ist das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Jod-äthyl auf Zinnnatrium (mit 14% Na), (LADENBURG; vgl. LÖWIG, *A.* 84, 308; CAHOURS, *A.* 114, 244 u. 361). — Es ist eine bei 231° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,833 bei 2… Verbindet sich direkt mit Ammoniakgas zu $Sn(C_2H_5)_3J.2NH_3$, ebenso mit Amylamin und Anilin (CAHOURS, *A.* 122, 54).

Beim Destilliren mit Kalilösung liefert das Jodür das freie Oxydhydrat $Sn(C_2H_5)_3(O…$ das aus Aether in Prismen krystallisirt, bei 43° (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 74); bei … (LADENBURG, *B.* 4, 19) schmilzt und bei 271° siedet. Die wässrige Lösung des Oxy… reagirt stark alkalisch, zieht Kohlensäure an, treibt das Ammoniak aus und neutral… die stärksten Säuren. Erhält man das Oxyd einige Zeit bei einer dem Siedepunkte n… Temperatur, so geht es in öliges, wasserfreies Oxyd $[Sn(C_2H_5)_3]_2O$ über. Dieses verbi… sich wieder mit Wasser zu Oxydhydrat.

Salze: LÖWIG, *A.* 84, 327; CAHOURS, *A.* 114, 362; 122, 50; KULMIZ, *J.* 1860, 37…
$Sn(C_2H_5)_3Cl$ flüssig. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 208—210°; spec. Gew. … 1,428 bei 8° (C.); — $[Sn(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$; — $[Sn(C_2H_5)_3Cl].PtCl_4$ (K.) — $Sn(C_2H_5)…$ Heftig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,630 (L.). Siedep.: 222—224° (C.). W… löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Sn(C_2H_5)_3.CN$ (C.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2S$ (K.). — $Sn(C_2…$ NO_3 (L.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2.SO_4$ Prismen. — $Sn(C_2H_5)_3.H_2PO_4$ (K.). — Formiat $Sn(C_2…$ CHO_2 (K.). — Acetat $Sn(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$ (K.). — Oxalat $[Sn(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4 + H_2O…$ Tartrat $[Sn(C_2H_5)_3]_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. — Ditartrat $Sn(C_2H_5)_3.C_4H_5O_6 + H_2O$ (K.). — B… zoat $Sn(C_2H_5)_3.C_7H_5O_2$ (K.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2.CO_3$ (K.). — Cyanat $Sn(C_2H_5)_3.CNO$ Na… verbindet sich mit NH_3 (K.).

Zinntriäthyläthylat $Sn(C_2H_5)_3(OC_2H_5)$ erhält man aus dem Jodür und trock… Natriumalkoholat. — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 190—192°; spec. G… = 1,2634 bei 0°. Wird durch Wasser sofort zersetzt in Alkohol und Zinntriäthyl… hydrat, das auf diese Weise leicht dargestellt werden kann (LADENBURG).

Das freie **Zinntriäthyl** $[Sn(C_2H_5)_3]_2$ erhält man bei der Destillation des Jodürs … Natrium. — Penetrant riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 265—2… spec. Gew. = 1,4115 bei 0°. Die beobachtete Dampfdichte (= 14,7) entspricht … Formel: $Sn_2C_{12}H_{30}$. Zinntriäthyl oxydirt sich an der Luft. Es verbindet sich direkt … Cl, Br, J; (mit Jod zu $Sn(C_2H_5)_3J$). Aus Silberlösung scheidet es Silber ab, aus S… matlösung Quecksilber. Concentrirte Salzsäure wirkt nach der Gleichung: $Sn_2(C…$ $+ 4HCl = 2Sn(C_2H_5)_2Cl_2 + 2C_2H_6 + H_2$. Zinnchlorid wirkt heftig ein: $2Sn_2(C…$ $+ SnCl_4 = 4Sn(C_2H_5)_3Cl + Sn$ (LADENBURG, *B.* 3, 647).

Zinn verbindet sich mit Jodäthyl im Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf 150° … **Zinndiäthyljodür** $Sn(C_2H_5)_2J_2$ (FRANKLAND, *A.* 85, 329). Dasselbe krystallisirt … Alkohol in Nadeln, die bei 44,5° schmelzen und bei 245° sieden. Es löst sich weni… Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt Ammoniak Zinndiäthyloxyd $Sn(C_2H…$ ein amorphes, in Wasser und Ammoniak unlösliches Pulver, das sich leicht in Säuren … und krystallisirte Salze bildet.

Salze: LÖWIG, *A.* 84, 312; CAHOURS, *A.* 114, 354; 122, 48. — $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ ent… auch aus $Sn(C_2H_5)_4$ und $SnCl_4$ oder bei der Einwirkung von conc. HCl auf Zinntriäthyl — … deln; Schmelzp.: 85°; Siedep.: 220°. Das Oxyd löst sich in einer Lösung des Chlorids … Oxychlorid $Sn(C_2H_5)_2(OH)Cl$, das in Blättchen krystallisirt (STRECKER, *A.* 123, 365) … $Sn(C_2H_5)_2Br_2$ Nadeln, Siedep.: 222—223°. — Beim Erhitzen des Zinndiäthyljodürs mit Cy… silber wird nur die Hälfte des Jods gegen Cyan ausgetauscht. Man erhält $Sn(C_2H_5)_2JCy$ … ein Krystallpulver. — $Sn(C_2H_5)_2(CNS)_2$. — $Sn(C_2H_5)_2(NO_3)_2$ Prismen. — $Sn(C_2H_5)_2.SO_4$ … chen. — Formiat $Sn(C_2H_5)_2.(CHO_2)_2$. — Acetat $Sn(C_2H_5)_2.(C_2H_3O_2)_2$. — Oxalat $Sn(C_2…$ C_2O_4 amorphes Pulver.

Das freie **Zinndiäthyl** kann aus den Lösungen des Zinndiäthyloxyds durch … gefällt werden. Man erhält es auch aus Jodäthyl und natriumreichen Zinnlegirun… (1 Thl. Na und 4 Thl. Sn), neben Zinntriäthyl. Es wird von Letzterem durch Alk… getrennt, in welchem Zinntriäthyl schwerer löslich ist. — Zinndiäthyl ist ein in Wasser … lösliches Oel, das beim Destilliren in Zinn und Zinnteträthyl zerfällt. Spec. Gew. = 1… (LÖWIG). Es oxydirt sich rasch an der Luft und verbindet sich direkt mit Cl, Br, J … $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ etc.

Zinnmonoäthylverbindungen konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Ueber-schüssiges Jod wirkt auf Zinndiäthyljodür sofort ein nach der Gleichung: $Sn(C_2H_5)…$ $+ J_4 = SnJ_4 + 2C_2H_5J$.

Complicirte Zinnäthyle: LÖWIG, *J.* 1852, 577; — STRECKER (*A.* 123, 365) beschrei… $Sn(C_2H_5)_2J_2.3Sn(C_2H_5)_2O$; $Sn_3(C_2H_5)_8O.SO_4$; — HODGKINSON, MATTHEWS, *B.* 9, 1… $SnC_5H_{15}O_2$.

ischte Zinnalkyle. Zinnmethyltriäthyl $Sn(C_2H_5)_3CH_3$. — *Bildung.* Aus yljodür und Zinkmethyl. — Siedep.: 162—163°. Jod spaltet es in CH_3J und J (CAHOURS, *A.* 122, 60).

dimethyldiäthyl $Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ (FRANKLAND, *A.* 111, 50; MORGUNOW, *A.* — *Bildung.* Aus Zinndiäthyljodür und Zinkmethyl oder Zinndimethyljodür äthyl. — Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 1,2603 bei 0°; = 1,232 bei 19°. Jod nit CH_3J und $Sn(C_2H_5)_2J_2$.

trimethyläthyl $Sn(C_2H_5)(CH_3)_3$. — *Bildung.* Aus Zinntrimethyljodür und — Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 1,243. Jod wirkt nach der Gleichung: $CH_3)_3 + J_2 = Sn(CH_3)_3J + C_2H_5J$ (CAHOURS, *A.* 122, 59).

rapropyl $Sn(C_3H_7)_4$. Siedep.: 222—225°; spec. Gew. = 1,179 bei 14°. $C_3H_7)_3J$. Siedep.: 269—270°; spec. Gew. = 1,692 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1873, 519).

isobutyljodür $Sn(C_4H_9)_3J$. — Siedep.: 292—296°; spec. Gew. = 1,540 bei 15°, *J.* 1873, 520).

amyle: GRIMM, *A.* 92, 383). — $Sn(C_5H_{11})_4$, flüssig. Leicht löslich in Alkohol und $[Sn(C_5H_{11})_3]_2O$, dickölig. — $Sn(C_5H_{11})_3.Cl$, Oel, unlöslich in Wasser. — $[Sn(C_5H_{11})_3]_2SO_4$, $Sn(C_5H_{11})_2O$, amorphes Pulver. — $Sn(C_5H_5)_2Cl_2$, Oel, erstarrt bei 4—5° krystal- $Sn(C_2H_5)_2SO_4$, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

ialkyle erhält man aus Alkyljodüren und Bleinatrium oder aus Chlorblei und n (BUCKTON, *A.* 109, 222; CAHOURS, *A.* 122, 65).

ramethyl $Pb(CH_3)_4$. — *Darstellung.* Aus $PbCl_2$ und Zinkmethyl: $2PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2$ $_4 + 2ZnCl_2 + Pb$. — Bei 110° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,034 bei 0°; ite = 9,59 (ber. = 9,25) (BUTLEROW, *J.* 1863, 476).

rimethylchlorid. *Darstellung.* Aus $Pb(CH_3)_4$ und HCl (CAHOURS). — Dünne Sublimirbar. Ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $Pb(CH_3)_3Br$. $)_3J$, stechend riechende Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

räthyl $Pb(C_2H_5)_4$. — *Darstellung.* Man trägt $PbCl_2$ in Zinkäthyl ein, zerlegt das orsichtig mit Wasser und destillirt im Dampfstrome (FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* — Siedep.: 152° (bei 7,5 Zoll; BUCKTON, *A.* 112, 226); unter gewöhnlichem siedet es nicht ganz unzersetzt bei 200°. Spec. Gew. = 1,62 (B.). In Wasser Brennt mit orangefarbener, blassgrün gesäumter Flamme. Jod wirkt nach der : $Pb(C_2H_5)_4 + J_2 = Pb(C_2H_5)_3J + C_2H_5J$; conc. Salzsäure: $Pb(C_2H_5)_4 + HCl$ $I_5)_3Cl + C_2H_6$. — Absorbirt rasch SO_2 und bildet damit Diäthylsulfon und saures Blei: $Pb(C_2H_5)_4 + 3SO_2 = (C_2H_5)_2SO_2 + Pb(C_2H_5SO_2)_2$ (FRANKLAND, E).

riäthyljodür $Pb(C_2H_5)_3J$ konnte nur in ätherischer Lösung erhalten werden. dunsten der Lösung tritt Zersetzung und Abscheidung von Jodblei ein. Silber- ugt daraus das freie Bleitriäthyloxyd, das auch durch Destillation von Cl mit festem Kali dargestellt werden kann.

Oxyd krystallisirt in Nadeln, löst sich wenig in Wasser, reagirt stark alkalisch, moniak aus und fällt Metalloxyde. Seine Dämpfe reizen heftig zum Niessen. t Fette, zieht Kohlensäure an und bildet mit Salzsäure Nebel. Seine Salze en (LÖWIG, *A.* 88, 318; KLIPPEL, *J.* 1860, 380).

reie Bleitriäthyl $Pb_2(C_2H_5)_6$ erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf n (1 Thl. Na, 3 Thle. Pb). Es ist eine nicht unzersetzt siedende, in Wasser Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,471 bei 10°. Zersetzt sich am Licht unter Ab- von Blei. Absorbirt an der Luft Sauerstoff und Kohlensäure, dabei in $_3CO_3$ übergehend. Bleitriäthyl scheidet aus Silberlösung Silber aus. Es ver- direkt mit Cl, Br, J zu $Pb(C_2H_5)_3Cl$ etc.

$C_2H_5)_2Cl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether (L.); — $Pb(C_2H_5)_2Cl$. chuppen. — $[Pb(C_2H_5)_3Cl.]_2.PtCl_4$. Kupferrothe Krystalle (K.). — $Pb(C_2H_5)_3Br$. Lange L.) — $Pb(C_2H_5)_3.CN$. Prismen (aus Aether); zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuer- ng und Abscheidung von Blei. — $Pb(C_2H_5)_3CNS$) (K.). — $Pb(C_2H_5)_3.NO_3$ (L.) — $_3)_2SO_4$. Oktaëdrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem L.). — $Pb(C_2H_5)_3H_2PO_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.) — $_3)_2CO_3$. Kleine Krystalle, fast unlöslich in Wasser (L.). — Formiat $Pb(C_2H_5)_3.CHO_2$; at $Pb(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$; — Butyrat; — Benzoat; — Oxalat $[Pb(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4$ — Ditartrat $Pb(C_2H_5)_3.C_4H_5O_6$ (bei 100°), blättrigschuppige Krystalle (K.).

Bleitriisoamyl $Pb_2(C_5H_{11})_6$. Oelige Flüssigkeit ((KLIPPEL, *J.* 1860, 383). — Das freie Oxyd ist eine zähe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Pb(C_5H_{11})_3Cl$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb(C_5H_{11})_3J$. Nadeln; schmilzt unzersetzt bei 100°. — $Pb(C_5H_{11})_3J$ + HgJ_2. Goldgelbe Blättchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

11. Arsen verbindet sich direkt mit Alkyljodüren; Arsenalkyle bilden sich auch aus Alkyljodüren und Arsennatrium. Arsendimethylverbindungen entstehen außerdem bei der Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumacetat (CADET'sche Flüssigkeit).

Tetramethylarsoniumjodür (Arsenmethyliumjodür) $As(CH_3)_4J$ entsteht, neben wenig $As(CH_3)_2$ und $As(CH_3)_3$, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 361). Beim Erhitzen von Arsen mit Jodmethyl auf 160—200° erhält man orangerothe Krystalle der Verbindung $As(CH_3)_4J + AsJ_3$ (CAHOURS, *A.* 122, 192). Beim Kochen mit Kali zerfallen diese Krystalle in $As(CH_3)_4J$, Jodkalium und Kaliumarsenit.

Tetramethylarsoniumjodür krystallisirt in Tafeln. Es verbindet sich mit Jod zu $As(CH_3)_4J_3$. Braune Nadeln (CAHOURS, *A.* 116, 364). — Doppelsalze des Jodürs mit Jodzink oder Jodcadmium erhält man beim Erhitzen von Arsenzink oder Arsencadmium mit Jodmethyl auf 180°: $2As(CH_3)_4J.ZnJ_2$; $2As(CH_3)_4.J.CdJ_2$ (CAHOURS). — Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodür bildet sich Trimethylarsen und daneben schwerflüchtiges, flüssiges **Pentamethylarsen** $As(CH_3)_5$ (CAHOURS, *A.* 122, 337). Letzteres wird durch Jod zersetzt nach der Gleichung: $As(CH_3)_5 + J_2 = As(CH_3)_4J + CH_3J$ und durch Salzsäure: $As(CH_3)_5 + HCl = As(CH_3)_4Cl + CH_4$.

Tetramethylarsoniumjodür wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen. Durch Silberoxyd wird ihm aber das Jod entzogen, und man erhält freies Tetramethylarsoniumhydrat $As(CH_3)_4(OH)$, das in sehr zerfließlichen Tafeln krystallisirt, stark alkalisch reagirt und sich leicht mit Säuren verbindet.

$As(CH_3)_4Br$. Sehr zerfließlich (CAHOURS).

Trimethylarsen $As(CH_3)_3$ entsteht aus Chlorarsen $AsCl_3$ und Zinkmethyl (HOFMANN, *J.* 1855, 538), in kleiner Menge auch aus Jodmethyl und Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 361). — Zu seiner Darstellung destillirt man Tetramethylarsoniumjodür oder dessen Doppelsalze mit festem Kali.

Arsentrimethyl ist eine unter 100° siedende Flüssigkeit, die sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod verbindet. Mit Jod entsteht $As(CH_3)_3J_2$, das aber beim Destilliren zerfällt: $As(CH_3)_3J_2 = As(CH_3)_2J + CH_3J$ (CAHOURS, *A.* 122, 228). Es verhält sich wie ein zweiwerthiges Radikal. Mit Jodmethyl verbindet sich Trimethylarsen leicht und bildet Tetramethylarsoniumjodür. — $As(CH_3)_3O$. Sehr zerfließliche Krystalle.

Dimethylarsen (Kakodyl) $As(CH_3)_2$. Bei der Destillation von Kaliumacetat mit gleich viel Arsenigsäureanhydrid erhält man ein Destillat, das wesentlich aus Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd, CADET'sche Flüssigkeit), neben wenig Kakodyl, besteht. Durch Quecksilberoxyd führt man beide Körper in Kakodylsäure über; mit rauchender Salzsäure und Sublimat erhält man daraus Chlorkakodyl $As(CH_3)_2Cl$. Beim Erhitzen von Chlorkakodyl mit Zink auf 100° in einer CO_2-Athmosphäre gewinnt man das freie Dimethylarsen $As_2(CH_3)_4$ (BUNSEN, *A.* 37, 1; 42, 14; 46, 1). Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge aus Jodmethyl und Arsennatrium.

Widerlich riechendes, in Wasser wenig lösliches und darin untersinkendes Oel, das bei 170° siedet. Krystallisirt bei — 6° in quadratischen Tafeln. Dampfdichte = 7,1, entsprechend der Formel $As_2(CH_3)_4$. Sein Verhalten entspricht dem eines ein- oder dreiwerthigen Radikals (oder Metall). An der Luft entzündet es sich, ebenso im Chlorgase. Bei gemäßigtem Luftzutritt geht es in Kakodyloxyd über. Es verbindet sich direkt mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod. Sublimat wird von ihm zu Calomel reducirt. Jodmethyl wirkt auf Kakodyl unter Bildung von Tetramethylarsoniumjodür: $2As(CH_3)_2 + 2CH_3J = As(CH_3)_4J + As(CH_3)_2J$. Ebenso wirkt Jodäthyl: $2As(CH_3)_2 + 2C_2H_5J = As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J + As(CH_3)_2J$ (CAHOURS, *A.* 122, 209).

Kakodyloxyd $[As(CH_3)_2]_2O$ gewinnt man am besten durch Destillation von Kakodylchlorid mit Kalilauge im Kohlensäurestrome (BAEYER, *A.* 107, 282). Es ist ein in Wasser schwer lösliches Oel von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch. Oxydirt sich langsam an der Luft zu Kakodylsäure. Erstarrt bei — 25° zu Krystallschuppen. Siedet bei 120°; spec. Gew. = 1,462 bei 15°. Dampfdichte = 7,55, entsprechend der Formel $As_2(CH_3)_4O$. Verbindet sich direkt mit Säuren zu Kakodyloxydsalzen.

Die Verbindung $As_2(CH_3)_4O.2HgCl_2$ entsteht direkt aus Kakodyloxyd (CADET'sche Flüssigkeit) und Sublimat. Sie bildet rhombische Tafeln, löslich in 28,8 Thle. siedendem Wasser. Mit rauchender Salzsäure destillirt, geht $As(CH_3)_2Cl$ über.

$As(CH_3)_2Cl$, etwas über 100° siedende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Metallchloriden. Absorbirt Chlor unter Bildung von $As(CH_3)_2Cl_3$

Oxychlorür $6As(CH_3)_2Cl.[As(CH_3)_2]_2O$. *Bildung.* Durch Destillation von Kakodyloxyd verdünnter Salzsäure. Flüssig. Siedep.: 109°. Dampfdichte gef. = 5,46 (= $^1/_7$ der theoretischen Dampfdichte). — $2As(CH_3)_2Cl.Cu_2Cl_2$ (B., *A.* 42, 22). — $2As(CH_3)_2Cl.PtCl_4$. Rothner Niederschlag (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 21, 500). Löst sich in kochendem Wasser; aus Lösung krystallisiren farblose Nadeln: $As_2(CH_3)_4O.PtCl_2 + H_2O$, die bei 164° das Krystawasser verlieren und citronengelb werden. Sie reagiren sauer und geben mit KBr und die correspondirenden Verbindungen: $As_2(CH_3)_4O.PtBr_2 + H_2O$ (farblose Krystalle), $(CH_3)_4O.PtJ_2 + H_2O$ (gelbe, feine Schuppen, kaum löslich in Wasser). Durch Behandeln Chlorverbindung mit Silbersalzen resultiren die Verbindungen $As_2(CH_3)_4O.Pt(NO_3)_2 + H_2O$ $As_2(CH_3)_4O.PtSO_4 + H_2O$.

$As(CH_3)_2Br$. Gelbes Oel. — $6As(CH_3)_2Br.As_2(CH_3)_4O$. Gelbe Flüssigkeit; raucht an der . — $As(CH_3)_2J$. Oel. Siedep.: 160° (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). — $6As(CH_3)_2J$. $(CH_3)_4O$. Gelbe Krystalle. Destillirt unzersetzt. — $As(CH_3)_2Cy$ wird aus dem Oxyd und säure oder aus Kakodyl und Cyanquecksilber bereitet [$As_2(CH_3)_4 + HgCy_2 = 2As(CH_3)_2Cy$ Hg] (BUNSEN, *A.* 37, 23). Glänzende Säulen, schmilzt bei 33°, siedet bei 140°. Aeufserst . — $As_2(CH_3)_4S$ erhält man beim Destilliren von Chlorkakodyl mit einer Lösung von BaS_2 (B., *A.* 37, 16). Widrig riechendes Oel. Verbindet sich direkt mit Schwefel zu sulfid $As_2(CH_3)_4S_2$ — rhombische Tafeln; Schmelzp.: 50° (B., *A.* 46, 10). — $(AsC_2H_6)_2S$. S (B., *A.* 46, 47).

Kakodylsäure $As(CH_3)_2.O(OH)$ (BUNSEN, *A.* 46, 2). Entsteht aus Kakodyl oder Kakodyloxyd, am besten mit HgO. — Geruchlose, schiefrhombische Säulen. Schmelzp.: Giftig (SCHULZ, *B.* 12, 22). In Wasser sehr leicht löslich. Sehr beständig: rauchende Salpetersäure, Königswasser, wässrige Chromsäure wirken nicht ein. Phosphorige Säure t zu Kakodyloxyd. Die Kakodylsäure ist einbasisch, ihre Salze sind in Wasser und meist amorph.

Die Säure verbindet sich direkt mit Salzsäure zu $As(CH_3)_2HO_2.HCl$. Diese Verbindung krystallisirt in Blättern; sie wird durch Wasser in ihre Componenten gespalten. Erhitzen im Salzsäurestrome tritt Zersetzung ein: $As(CH_3)_2HO_2.HCl + 2HCl = (CH_3)AsCl_2 + CH_3Cl + 2H_2O$. — $As(CH_3)_2HO_2.HBr$. Syrup, sehr unbeständig. — $(CH_3)_2HO_2.HFl + As(CH_3)_2Fl_3$ (?). *Darstellung.* Durch Auflösen von Kakodylsäure in verdünnter Flussäure. — Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., *A.* . — Aus der alkoholischen Lösung der freien Säure wird durch alkoholische Kupferlösung ein chlorhaltiger, grüner Niederschlag, gefällt. — $Ag.As(CH_3)_2O_2$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser; — $Ag.As(CH_3)_2O_2.2As(CH_3)_2HO_2$; — $Ag.As(CH_3)_2O_2.AgNO_3$, en, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Schwefelwasserstoff reducirt eine wässrige Lösung der Kakodylsäure zu Kakodyl-: $2As(CH_3)_2HO_2 + 3H_2S = As_2(CH_3)_4S + 2S + 4H_2O$. Kakodylsaure Salze werden durch H_2S in thiokakodylsaure Salze verwandelt: $As(CH_3)_2MeO_2 + 2H_2S = As(CH_3)_2MeS_2 + 2H_2O$. Letztere erhält man gleichfalls bei der Einwirkung von Metall- auf Kakodyldisulfid. Die freie Thiokakodylsäure (Sulfokakodylsäure) ist unbekannt (BUNSEN, *A.* 46, 23). — $Pb(As.C_2H_6S_2)_2$. Kleine farblose Schuppen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Sb(As.C_2H_6.S_2)_3$. Hellgelbe, kurze Nadeln. — $Bi(As.C_2H_6.S_2)_3$. Gelbe Schuppen. — $Cu_2(As.C_2H_6.S_2)_2$. Eigelbes, unlösliches Pulver. — $Au.As.C_2H_6.S_2$. Gelblich-weifses, unlösliches Pulver.

Chlorphosphor wirkt auf Kakodylsäure unter Bildung von Kakodyltrichlorid: $As(CH_3)_2HO_2 + 2PCl_5 = As(CH_3)_2Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Das Trichlorid entsteht auch direkt aus Monochlorid und Chlor. Es krystallisirt aus Aether in Säulen, raucht an der Luft, zerfällt mit Wasser in HCl und Kakodylsäure und spaltet sich schon bei 40—50° in Arsenmonomethylchlorid und Chlormethyl. $As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl$ (BAEYER, . 253).

Arsenmonomethylchlorid $As(CH_3)Cl_2$ ist flüssig, siedet bei 133°, raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nicht zersetzt. Es absorbirt bei -10° Chlor unter Bildung von krystallisirtem Tetrachlorid $AsCH_3Cl_4$, das aber schon bei 0° in CH_3Cl und zerfällt (BAEYER, *A.* 107, 257).

Schwefelwasserstoff erzeugt aus dem Dichlorid Arsenmethylsulfid $As(CH_3)S$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei 110° schmelzen.

Arsenmethyloxyd $AsCH_3O$ erhält man aus dem Chlorid und Pottasche. Es krystallisirt aus CS_2 würfelförmig, schmilzt bei 95°, riecht nach Asa foetida und zersetzt sich beim Destilliren. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich etwas.

Das Oxyd verbindet sich mit HJ zum Jodür $As(CH_3)J_2$, welches auch aus Kakodyl und Kakodyljodür und Jod entsteht. Es bildet gelbe Nadeln, die bei etwa 25° schmelzen.

Arsenmethylsulfid $As.CH_3.S$. Blättchen oder kleine Säulen. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2.

Arsenmethylsäure $AsCH_3O(OH)_2$ kann aus dem Chlorid mit überschüssigem Si oxyd oder aus dem Oxyd und HgO bereitet werden. In beiden Fällen erzeugt man mittelst Aetzbaryt das Barytsalz und erhält aus Letzterem und H_2SO_4 die freie S Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in grofsen Blättern, die sich leicht in Wasser l Sie ist eine starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure austreibt.

$AsCH_3O_3Ba + 5H_2O$ wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Nadeln ge — Ag_2.Ä. Kleine Krystalle.

Arsenäthyliumjodür $As(C_2H_5)_4J$. — *Bildung.* Aus $As(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J (LAND *A.* 89, 331). — Arsen mit C_2H_5J auf 180° erhitzt, giebt rothe Nadeln von $As(C_2H_5)_4J$. (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). — C_2H_5J wirkt auf Arsenzink oder Arsencadmium unter Bildung von Doppelsalzen $2As(C_2H_5)_4J.ZnJ_2$; $2As(C_2H_5)_4J.CdJ_2$ (CAHOURS, *A.* 200). Alle diese Doppelsalze scheiden beim Kochen mit Kalilauge öliges Jodür As(C$_2$I ab. Durch Silberoxyd erhält man aus dem Jodür das stark kaustische Oxydhydr

$As(C_2H_5)_4Cl + 4H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle (L.). — $[As(C_2H_5)_4Cl]_2PtCl$. Kleine or gelbe Krystalle; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LANDOLT, *A.* 92, 371). — As(C$_2$H$_5$ Zerfliefslich (L.). — $As(C_2H_5)_4J$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether (L.). — $As(C_2H_5)_4J_3$. Braune Nadeln (C., *A.* 122, 215). — As(C$_2$H$_5$)$_4$J.J Krystalle (aus Alkohol). — $As(C_2H_5)_4J.CdJ_2$. Prismatische Nadeln. — $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$. braune Tafeln oder dünne, röthliche Nadeln (C.) — $As(C_2H_5)_4.HSO_4$. Körnige Krystalle, l löslich in Wasser und Alkohol (L.).

Bromäthyltriäthylarsoniumbromür $C_8H_{19}AsBr_2 = (CH_2BrCH_2)As(C_2H_5)_3$.B *Bildung.* Aus Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ und $As(C_2H_5)_3$ bei 50° (HOFMANN, *A. Sp.* 1, — Rhombendodekaëder, äufserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alk reichlich in siedendem. Geht durch überschüssiges $As(C_2H_5)_3$ in die Diarsinbase ($As_2(C_2H_5)_6.Br_2$ über. Ebenso entstehen durch NH_3 u. s. w. gemischte, zweisäurige B Beim Behandeln mit Silbersalzen entstehen Salze der gebromten Base $C_2H_4Br.As(C$ OH. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt unter Bildung der Vi base $C_2H_3.As(C_2H_5)_3.OH$. [Die analoge (gebromte) Phosphinbase geht bei gleicher handlung in die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$ über].

$[C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Nadeln, selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

Arsentriäthyl $As(C_2H_5)_3$. — *Bildung.* Aus $AsCl_3$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (HOFMANN 103, 357). Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium entstehen Arsendi und Arsentriäthyl. Destillirt man hierauf, so geht zunächst nur Arsentriäthyl über. A äthyliumjodür mit festem Aetzkali destillirt, giebt leicht völlig reines Arsentriäthyl (l DOLT, *A.* 89, 322).

Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 140° (bei 736 Spec. Gew. = 1,151 bei 16,7°. Raucht an der Luft, entzündet sich aber erst beim wärmen. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich direkt mit Schwefel, Jod u. s. w. Red nicht die Silberlösung [Unterschied von $As(C_2H_5)_2$]. Es ist ein schwaches zweiwert Radikal. — $As(C_2H_5)_3O.As(C_2H_5)_3Cl_2.Hg_2Cl_2$ (?) Nadeln, leicht löslich in Wasser (LANDOLT, *A* 370). — $As(C_2H_5)_3Br_2$. Zerfliefslich (L.). — $As(C_2H_5)_3J_2$. Gelber, flockiger Niederschlag. Schm 160°; Siedep.: 190°. Entsteht auch bei der Destillation der Verbindung $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$ HOURS, RICHE, *A.* 92, 365). — $As(C_2H_5)_3S$. Grofse Säulen, schmelzen etwas über 100°.

Arsentriäthyloxyd $As(C_2H_5)_3O$ entsteht bei der Oxydation einer ätherischen Lö von Arsentriäthyl an der Luft. — In Wasser nicht lösliches Oel; wird von verdü Salz- oder Schwefelsäure nicht aufgenommen. Mit HNO_3 verbindet es sich zu salp saurem Salz. Letzteres erhält man auch direkt aus Arsentriäthyl und HNO_3 vom Gew. = 1,42.

$2As(C_2H_5)_3.PtCl_2$; $4As(C_2H_5)_3.PtCl_2$; $2As(C_2H_5)_3.PdCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870,

Arsendiäthyl $As(C_2H_5)_2$. — *Bildung.* Aus Arsennatrium und Jodäthyl (LAND *A.* 89, 319). — Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die an der Luft entzündet. Siedep.: 185—190°; schwerer als Wasser. Reducirt Silber- Quecksilberlösungen. Verbindet sich, entsprechend dem Kakodyl, direkt mit O, S, Br, J. — $As(C_2H_5)_2J$. In Wasser unlösliches Oel, Siedep.: 228—232°; giebt bei der Des tion mit Zinkamalgam Arsendiäthyl (CAHOURS, RICHE). — $As(C_2H_5)_2Cl_3.2HgO$ (?). *Bild* Aus $As(C_2H_5)_2$ und $HgCl_2$ (LANDOLT, *A.* 92, 369). — Krystallpulver.

Arsendiäthylsäure *(Aethylkakodylsäure)* $As(C_2H_5)_2O(OH)$. — *Bildung.* $As(C_2H_5)_2$ und HgO (LANDOLT, *A.* 92, 365). — Grofse Blättchen, in Wasser leicht lö Schmelzp.: 190°. Sehr beständig: wird von conc. HNO_3 oder Königswasser nicht griffen. Einbasische Säure. — $Ba(As.C_4H_{10}O_2)_2.As(C_2H_5)_2HO_2 + 2H_2O$. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Arsenäthyljodür $AsC_2H_5J_2$ entsteht aus dem Diäthyljodür und Jod: $As(C_2H_5)_2J + J_2 = AsC_2H_5J_2 + C_2H_5J$. Durch Ag_2O erhält man aus dem Jodid die Säure $As(C_2H_5)O_2(OH)$ (Cahours, *A.* 116, 367).

Gemischte Arsenalkyle. Arsenmethyldiäthyl $As(C_2H_5)_2.CH_3$. — *Bildung.* Aus $As(CH_3)J_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$. — Flüssig (Cahours, *A.* 122, 220).

Arsendimethyldiäthyliumjodür $As(C_2H_5)_2(CH_3)_2J$ entsteht leicht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Kakodyl: $As_2(CH_3)_4 + 2C_2H_5J = As(C_2H_5)_2(CH_3)_2J + As(CH_3)_2J$ (Cahours, Riche, *A.* 92, 363; Cahours, *A.* 122, 209). Ebenso, aber langsamer, wirkt [illegible]äthyl auf Kakodyl. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl$. Sehr zerfließliche Nadeln. — $[As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln (C.). — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Br$. Sehr zerfließlich. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$. [illegible]men; — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J_3$. Braune, metallglänzende Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol (C.). — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2NO_3$. Zerfließliche Körner. — $[As(CH_3)_2.(C_2H_5)_2]_2.SO_4$. Oktaëder, [illegible]lich in Wasser und Alkohol (C.).

Arsendimethyläthyl $As(C_2H_5)(CH_3)_2$ entsteht aus $As(CH_3)_2J$ und $Zn(C_2H_5)_2$. — Flüssig (Cahours).

Arsen und **Propyljodür** verbinden sich bei 180° zu $As(C_3H_7)_4J.AsJ_3$. Die Verbindung [illegible], mit festem Kali destillirt, **Arsentripropyl** $As(C_3H_7)_3$ (Cahours, *J.* 1873, 519).

Arsendimethyldiisoamyliumjodür $As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2J$. — *Bildung.* Kakodyl und Jodisoamyl reagiren bei 180°: $As_2(CH_3)_4 + 2C_5H_{11}J = As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2J + As(CH_3)_2J$. Dünne Tafeln (Cahours, Riche, *A.* 92, 364).

$As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2Br$ (Cahours, *A.* 122, 212).

II. Antimonmethyliumjodür $Sb(CH_3)_4J$ bildet sich beim Zusammenbringen von Antimontrimethyl mit Jodmethyl (Landolt, *A.* 84, 44). Das Jodür krystallisirt in sechsseitigen, hexagonalen Tafeln. Es löst sich in 3,3 Thl. Wasser bei 23°. Mit Silberoxyd liefert es das freie

Antimonmethyliumhydrat $Sb(CH_3)_4(OH)$, eine zerfließliche krystallinische Substanz, welche durchaus dem Aetzkali gleicht. Das Oxyd reagirt stark alkalisch, es macht die Haut schlüpfrig, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, fällt Metalloxyde, wie Baryt. Mit Salzsäure bildet es Nebel; es sublimirt zum Theil unzersetzt; es neutralisirt die stärksten Säuren. Seine Salze krystallisiren und wirken nicht brechenerregend. — $Sb(CH_3)_4Cl$. Hexagonale Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $[Sb(CH_3)_4Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser unlöslich in Alkohol. — $Sb(CH_3)_4Br$. — $[Sb(CH_3)_4]_2S$. Amorphes, grünes Pulver; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. — $Sb(CH_3)_4.NO_3$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $[Sb(CH_3)_4]_2SO_4 + 5H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150°; — $Sb(CH_3)_4.HSO_4$. Vierseitige Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Zinkmethyl und **Antimontrimethyljodür** $Sb(CH_3)_3J_2$ geben bei der Destillation: **Antimontetramethyl** $Sb(CH_3)_4$, Siedep.: 86—96°, und **Antimonpentamethyl** $Sb(CH_3)_5$, Siedep.: 96—100°. Beide sind in Wasser unlösliche, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeiten (Buckton, *J.* 1860, 374).

Antimontrimethyl $Sb(CH_3)_3$. — *Darstellung.* Antimonnatrium (1 Thl. Na und 4 Thle. Sb), mit dem gleichen Volumen Sand gemischt, wird mit Jodmethyl übergossen und nach beendeter Einwirkung destillirt. Es gehen CH_3J und $Sb(CH_3)_3$ über, die sich in der Vorlage zu $Sb(CH_3)_4J$ vereinigen. Das trockne Antimonmethyliumjodür destillirt man mit Antimonkalium im CO_2-Strome (Landolt, *J.* 1861, 569).

Zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80,6°; spec. Gew. = 1,523 bei 15°. In Wasser wenig löslich; oxydirt sich leicht an der Luft, entzündet sich aber nur bei Anwendung größerer Quantitäten. Im Chlorgase tritt Entzündung ein. Es reducirt Au, Hg und Ag aus ihren Lösungen. Verbindet sich direkt mit S, Cl u. s. w., genau wie ein zweiwerthiges Metall.

Das Oxyd $Sb(CH_3)_3O$ gewinnt man aus dem Sulfat und Aetzbaryt. Es krystallisirt, löst sich leicht in Wasser und verbindet sich direkt mit H_2S und Säuren, aber nicht mit CO_2.

$Sb(CH_3)_3Cl_2$. Hexagonale, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Entsteht auch aus Antimonchlorür und Quecksilbermethyl. $SbCl_3 + 2Hg(CH_3)_2 = Sb(CH_3)_3Cl_2 + Hg(CH_3)Cl + Hg$ (Buckton, *J.* 1863, 470). — $Sb(CH_3)_3Cl_2.Sb(CH_3)_3O$. Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol. — $Sb(CH_3)_3Br_2$. Isomorph mit der Chlorverbindung. — $Sb(CH_3)_3Br_2.Sb(CH_3)_3O$. Oktaëder, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $Sb(CH_3)_3J_2$. Feine Nadeln oder sechsseitige Prismen. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Jodmethyl auf 140°

(BUCKTON, *J.* 1860, 374). — $Sb(CH_3)_3J_2.Sb(CH_3)_3O$. Citronengelbe Oktaëder. — $Sb(CH_3$, Schuppen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Sb(CH_3)_3(NO_3)_2$. Krystalle. $Sb(CH_3)_3SO_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Antimondimethylsulfid $[Sb(CH_3)_2]_2S_3$ entsteht, neben $Sb(CH_3)_3S$, beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von Antimontriäthyl, welche an der Luft gestanden und sich oxydirt hat (LANDOLT, *J.* 1861, 571). — Gelb, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in Schwefelammonium. Schmilzt unter 100°.

Antimonäthyliumjodür $Sb(C_2H_5)_4J + 1^1/_2H_2O$. — *Bildung.* Man erhitzt Antimontriäthyl mit Jodäthyl und Wasser auf 100° (LÖWIG, *A.* 97, 322).

Krystallisirt in hexagonalen Säulen. 100 Thl. Wasser lösen bei 20° 19,02 Thl. wasserfreies Salz. Silberoxyd bildet daraus die freie Base $Sb(C_2H_5)_4OH$. Dieselbe ist ein stark kaustisches, dickes Oel, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, dem Aetzkali in jeder Hinsicht vergleichbar. Schwefelwasserstoff verbindet sich direkt mit der Base, ohne dass Schwefelantimon gebildet wird. Die Salze des Antimonäthyliums krystallisiren, sind aber meist zerfließlich.

$Sb(C_2H_5)_4Cl$. Zerfließliche Nadeln. — $2Sb(C_2H_5)_4Cl.3HgCl_2$. Blätter, löslich in Wasser und Alkohol. — $4Sb(C_2H_5)_4Cl.3HgCl_2$. Pulver, schwer löslich in Wasser. — $2Sb(C_2H_5)_4Cl.PtCl_4$. Gelbe Krystalle, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (BUCKTON, *J.* 1860, 373). — $Sb(C_2H_5)_4J + xH_2O$. Nadeln — $2Sb(C_2H_5)_4J.3HgJ_2$. Hexagonale Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $4Sb(C_2H_5)_4J.3HgJ_2$. Krystalle, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $Sb(C_2H_5)_4J_3$ (JÖRGENSEN, *J.* 1871, 770). — $Sb(C_2H_5)_4NO_3$. Zerfließliche, lange Nadeln. — $[Sb(C_2H_5)_4]_2.SO_4$. Aeußerst zerfließliche, kleine Krystalle. Oxalat $[Sb(C_2H_5)_4]_2.C_2O_4$. Krystallinisch.

Antimontriäthyl $Sb(C_2H_5)_3$. — *Bildung.* Aus Antimonkalium und C_2H_5J (LÖWIG, SCHWEIZER, *A.* 75, 315); aus $SbCl_3$ und Zinkäthyl (HOFMANN, *A.* 103, 357); aus $SbCl_3$ und $Hg(C_2H_5)_2$: $SbCl_3 + 3Hg(C_2H_5)_2 = Sb(C_2H_5)_3 + 3HgC_2H_5Cl$ (BUCKTON, *J.* 1863, 42) — *Darstellung.* Durch Destillation von $Sb(C_2H_5)_3J_2$ mit Zink (BUCKTON, *J.* 1860, 373).

Zwiebelartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 158,5° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,3244 bei 16°. Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weißer Flamme. Sein Verhalten gleicht ganz dem eines starken zweiwerthigen Metalls. Mit rauchender Salzsäure entsteht Antimontriäthylchlorür und Wasserstoff.

Antimontriäthyloxyd $Sb(C_2H_5)_3O$ kann aus dem Jodür mit Ag_2O, oder aus dem Sulfat mit Baryt dargestellt werden. Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Antimontriäthyl an der Luft entsteht das freie Oxyd, neben der im Aether (Alkohol) unlöslichen, amorphen Verbindung $Sb(C_2H_5)_3O.Sb_2O_3$ (LÖWIG, *A.* 88, 323). — Antimontriäthyloxyd ist ein in Wasser leicht lösliches Oel. Es verbindet sich direkt mit Säuren und fällt Metalloxyde.

Salze: LÖWIG, SCHWEIZER; MERK, *A.* 97, 329; STRECKER, *A.* 105, 306. — $Sb(C_2H_5)_3Cl_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,540 bei 17°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Sb(C_2H_5)_3Cl_2.Sb(C_2H_5)_3O$. *Darstellung:* Aus dem Oxyjodid und $HgCl_2$ (M.). — Strahlig zerfließliche Masse (M.). — $Sb(C_2H_5)_3Br_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,953 bei 17°. Erstarrt bei — 10° krystallinisch. — $Sb(C_2H_5)_3J_2$. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Jodäthyl auf 140° (BUCKTON). Nadeln. Schmelzp.: 70,5°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Sb(C_2H_5)_3J_2.Sb(C_2H_5)_3O$. *Darstellung:* Durch Behandeln des Jodürs mit NH_3 (M.) oder durch Zusammenbringen von Antimontriäthyljodür und Oxyd (ST.). — Oktaëder oder Tetraëder. — $Sb(C_2H_5)_3S$. Silberglänzende, unangenehm riechende Krystallmasse. Lässt sich aus dem Oxyd und H_2S oder durch direkte Vereinigung von $Sb(C_2H_5)_3$ mit Schwefel darstellen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether. — $Sb(C_2H_5)_3S.Sb_2S_3$. *Darstellung:* Durch Einleiten von H_2S in eine wässrige Lösung des basischen Oxydes $Sb(C_2H_5)_3O.Sb_2O_3$ oder aus $Sb(C_2H_5)_3S$ und Sb_2S_3 (LÖWIG, *A.* 88, 324). — Hellgelbes, übelriechendes Pulver. — $Sb(C_2H_5)_3(NO_3)_2$. *Darstellung:* Durch Auflösen von $Sb(C_2H_5)_3$ in verdünnter Salpetersäure — Große, rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 62,5°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Sb(C_2H_5)_3O.HNO_3$. *Darstellung:* Aus dem Oxyjodid und $AgNO_3$ (M.). — Rhomboïdale Krystalle. — $Sb(C_2H_5)_3SO_4$ lässt sich am besten aus $Sb(C_2H_5)_3S$ und $CuSO_4$ darstellen. Es krystallisirt und schmilzt bei 100°. Ziemlich löslich in Alkohol, äußerst leicht in Wasser. — $2Sb(C_2H_5)_3O.H_2SO_4$. *Bildung:* Aus dem Oxyjodür und Silbersulfat (M.). — Zerfließliche, gummiartige Masse.

Antimonpentaäthyl $Sb(C_2H_5)_5$, bei 160–170° siedende Flüssigkeit, soll bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Antimontriäthyljodür entstehen (BUCKTON).

Gemischte Antimonalkyle. **Antimonmethyltriäthyliumjodür** $Sb(C_2H_5)_3.CH_3J$. *Bildung.* Aus $Sb(C_2H_5)_3$ und CH_3J. — Rhombische Säulen, löslich in 2 Thle. Wasser bei 20°. Silberoxyd erzeugt die freie Base $Sb(C_2H_5)_3(CH_3)OH$, als ein dickes, stark kaustisches Oel, deren Salze krystallisiren (FRIEDLÄNDER, *J.* 1857, 423).

$Sb(CH_3)(C_2H_5)_3Cl$. Kleine Nadeln. — $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3J.HgJ$. Kleine, rhombische Tafeln. - $2Sb(CH_3)(C_2H_5)_3J.3HgJ_2$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — $[Sb(CH_3)(C_2H_5)_3]_2SO_4$. Aeufserst zerfliefslich; Schmelzp.: 100°. — **Oxalat** $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3]_2C_2O_4$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — **Dioxalat** $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3.C_2O_4$. Leicht lösliche Nadeln.

Antimontriisoamyl $Sb(C_5H_{11})_3$. — *Bildung*. Aus Antimonkalium und $C_5H_{11}J$. — An der Luft rauchende, aber nicht selbstentzündliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0587 (COOKE, *J*. 1855, 590); = 1,1333 bei 17° (BERLÉ, *A*. 97, 316).

Das Oxyd ist eine bräunlichgelbe, sehr zähe, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol.

$Sb(C_5H_{11})_3Cl_2$. Zähflüssig. Löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3Br_2$ und $Sb(C_5H_{11})_3J_2$ sind ölig. — $Sb(C_5H_{11})_3S$. S_2 (?) (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3(NO_3)_2$. Feine Krystalle; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3.SO_4$. Oelartig.

Antimondiisoamyl $Sb(C_5H_{11})_2$ entsteht bei der Destillation von Antimontriisoamyl (B.). Flüssig, schwerer als Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Raucht nicht an der Luft, explodirt aber heftig im Sauerstoffgase. Die Salze sind amorph.

Wismuthtriäthyl $Bi(C_2H_5)_3$ (BREED, *A*. 82, 106). — *Bildung*. Aus Wismuthkalium (durch Glühen von 5 Thln. Wismuth mit 4 Thln. Weinstein bereitet) und C_2H_5J. Höchst unangenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel. Spec. Gew. = 1,82. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich mit Explosion. Raucht an der Luft und entzündet sich. Eine ätherische Wismuthäthyllösung setzt an der Luft $Bi(HO)_3$ ab. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br. Seine Verbindungen sind sehr unbeständig. — $Bi(C_2H_5)_3S.Bi_2S_3$. Gelb, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelammonium (DÜNHAUPT).

Giefst man eine warme, verdünnte, alkoholische Lösung von $Bi(C_2H_5)_3$ in eine ebensolche Lösung von $HgCl_2$, so wird Calomel gefällt. Giebt man aber umgekehrt das Sublimat in die Wismuthtriäthyllösung, so krystallisirt beim Erkälten **Wismuthäthylchlorid** $Bi(C_2H_5).Cl_2$ in Blättchen. $Bi(C_2H_5)_3 + 2HgCl_2 = Bi(C_2H_5Cl_2 + 2HgC_2H_5Cl$ (DÜNHAUPT, *A*. 92, 371). Aus diesem Chlorid gewinnt man mit KJ, das in goldgelben, sechsseitigen Blättchen krystallisirende **Jodid** $BiC_2H_5.J_2$. Das Jodid giebt beim Zerlegen mit Kali das **Oxyd** $BiC_2H_5.O$. Dies ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich an der Luft entzündet. Es verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen.

$Bi(C_2H_5)(NO_3)_2$. Strahlig-krystallinische Masse.

4. Erhitzt man **Wolfram** mit Jodmethyl auf 240° und destillirt hierauf, so geht **Wolframtetramethyljodür** $Wo(CH_3)_4J_2$ über. Dasselbe krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 110° und liefert mit Silberoxyd die Base $Wo(CH_3)_4O$, deren Salze amorph sind (RICHE, *J*. 1858, 373; CAHOURS, *A*. 122, 70).

IX. Boralkyle.

(FRANKLAND, *A*. 124, 129.)

Durch Zinkalkyle wird den Borsäureäthern der Sauerstoff entzogen. Die Reaktion beruht auf einem Austausche des Alkoholrestes (OR) im Aether gegen das Alkyl der Zinkverbindung: $2B(OC_2H_5)_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2B(CH_3)_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2$. — Die Boralkyle sind leicht flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft entzünden und mit grüner Flamme verbrennen. Im Chlorgase verbrennen sie explosionsartig. Sie verbinden sich direkt mit Ammoniak zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Säuren leicht wieder in ihre Bestandtheile zerfallen.

Bortrimethyl $B(CH_3)_3$. Gas, von unerträglich scharfem Geruch; spec. Gew. = 1,9108 (berechnet = 1,9314). Wird bei 10° und einem Drucke von 3 Atmosphären flüssig.

$B(CH_3)_3.NH_3$ kann aus Aether in Krystallen erhalten werden. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 110°.

Ammoniakalilösung absorbirt Bormethyl mit grofser Begierde. Die Lösung trocknet im Vacuum zu einem Gummi ein. Die entstandene **Verbindung** $B(CH_3)_3.K.OH$ gewinnt man leichter aus der NH_3-Verbindung und alkoholischem Kali. Mit Natron, Kalk und Baryt giebt Bormethyl ähnliche Verbindungen.

Boräthyl $B(C_2H_5)_3$. — *Darstellung.* Aus BCl_3 und Zinkäthyl (FRANKLAND, *J.* 18
— Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,6961 bei 23°. Conc
Salzsäure wirkt beim Erwärmen langsam auf Boräthyl ein; es entweicht Aethan,
entsteht wahrscheinlich $B(C_2H_5)_2Cl$.

$B(C_2H_5)_3NH_3$, flüssig.

Bei der Oxydation von Boräthyl an der Luft und dann in Sauerstoff entst
Oxyd $B(C_2H_5)_3O_2$, als eine nicht ganz unzersetzt bei 125° siedende Flüssigkeit.
zersetzt das Oxyd augenblicklich in Alkohol und Aethylborsäure $B(C_2H_5)(HO)_2$
tere krystallisirt, lässt sich leicht sublimiren, löst sich leicht in Wasser, reagirt
verbindet sich aber nicht mit Basen.

Wirken 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Borsäureäther, so erhält man Dibor
äthylpentaäthylat $B\begin{smallmatrix}C_2H_5\\(OC_2H_5)_2\end{smallmatrix}.B(OC_2H_5)_3$ $(= 2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2$ — Zn
(FRANKLAND, *J.* 1876, 468). Siedep.: 112°. Wird von Wasser in Aethylbo
$B\begin{smallmatrix}C_2H_5\\(OH)_2\end{smallmatrix}$, Borsäure und Alkohol zerlegt. — Zinkäthyl erzeugt damit

Diäthylborsäureäthylat $C_2H_5O—B{=}(C_2H_5)_2$. Siedep.: 102—103°. Geht
trocknen Sauerstoff in Aethylborsäurediäthylat $(C_2H_5O)_2{=}B—C_2H_5$ über. Mit
zerfällt Diäthylborsäureäthylat in Alkohol und Diäthylborsäure HO—B—(C
eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorbirt und dann unter S
talle von $C_2H_5O—B{=}(C_2H_5)OH$ abscheidet. Dieser Körper $C_2H_5O—B—(C_2H_5)$(
fällt mit Wasser in Alkohol und Aethylborsäure.

X. Siliciumalkyle.

Durch Zink- oder Natriumalkyle kann den Kieselsäureäthern successive Sa
entzogen werden. Auch hier, wie beim Boräthyl, beruht die Reaktion nicht auf ei
fachen Sauerstoffentziehung, sondern es tritt doppelte Umsetzung ein: 2Si(OC
$Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2Si(OCH_3)_3(C_2H_5) + 2CH_3.ONa + Zn$. — Die sauerstofffrei
produkte gewinnt man leichter aus Chlorsilicium und Zinkalkylen. Es sind indi
Flüssigkeiten, den tertiären Grenzkohlenwasserstoffen direkt vergleichbar. In den I
$C(CH_3)_4$ und $Si(CH_3)_4$ kann man das Silicium als den Kohlenstoff substituirend betr

1. **Siliciummethyl** $Si(CH_3)_4$. — *Bildung.* Man erhitzt Zinkmethyl mit Chlor
auf 120°. — Bei 30—31° siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser (FRIEDEL, (
A. 136, 203).

2. **Siliciumäthyl** $Si(C_2H_5)_4$ ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinkäth
Natrium auf Kieselsäureäther. Man erhält es leichter durch Erhitzen von Chlor
$SiCl_4$ mit Zinkäthyl auf 160° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 127, 31; 138, 19). — Bei 1
dende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8341 (bei 0°). Sehr be
Unlöslich in concentrirter Schwefelsäure. Wird von concentrirter Kalilauge und S
säure nicht angegriffen. Chlor wirkt darauf unter Bildung von HCl und Silico
chlorid. Chloräthyl entsteht hierbei nicht.

Silicononylchlorid $SiC_8H_{19}Cl$ ist eine bei 185° siedende Flüssigkeit. Be
hitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 180° liefert sie das Acetat SiC_8H_{19}(
eine bei 208—214° siedende Flüssigkeit, die durch Erhitzen mit alkoholischem K
120° verseift wird. Man erhält so den Silicononylalkohol $SiC_8H_{19}.OH$, eine l
siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Natrium Wasserstoff entwic

Hexäthylsilicium $Si_2(C_2H_5)_6$. — *Bildung.* Aus Si_2J_6 und Zinkäthyl (F
LADENBURG, *A. ch.* [5] 19, 401). — Flüssig. — Siedep.: 250—253°; spec. Gew. =
bei 0°; = 0,8403 bei 20°.

Orthosilicopropionsäureäther $Si(C_2H_5)_4O_3$. — *Bildung.* Aus dem Chlo
$Si(OC_2H_5)_3Cl$ (S. 135), Zinkäthyl und Natrium (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 15
bequemer aus kieselsaurem Aethyl, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* 16
— Bei 158,5° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9207 bei 0°. Concentrirte K
zerlegt den Aether beim Kochen heftig in Alkohol und Silicopropionsäure Si(C₂H
$Si(C_2H_5)_4O_3 + 2H_2O = Si(C_2H_5)HO_2 + 3C_2H_6O$: Chlorphosphor wirkt nach d
chung: $Si(C_2H_5)_4O_3 + PCl_5 = Si(C_2H_5)_3O_2Cl + POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene
rid siedet bei 148—153°. — Orthosilicopropionsäureäther wird von concentrirter S
säure momentan zersetzt. Säurechloride (namentlich Chlorbenzoyl C_7H_5OCl)
unter Bildung von Siliciumäthyltrichlorid $SiC_2H_5Cl_3$: $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3C_7H$
$SiC_2H_5Cl_3 + 3C_7H_5O_2.C_2H_5$ (Benzoësäureäthylester).

iumäthyltrichlorid ist eine an der Luft rauchende, bei 100° siedende Flüssig-
urch Wasser heftig zersetzt wird in HCl und Silicopropionsäure.

opropionsäure $SiC_2H_5O_2.H$ gewinnt man am bequemsten durch Erwärmen ilicopropionäther mit wässrigem Jodwasserstoff: $Si(C_2H_5)_4O_2 + 3HJ = SiC_2H_5HO_2 + H_2O$. Sie ist ein amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver, unlöslich in d in kochender Sodalösung. Sie löst sich in conc. Kalilauge und wird daraus ren nur unvollständig niedergeschlagen. Erst beim Verdampfen zur Trockne t unlösliche Silicopropionsäure. Dieselbe verglimmt beim Erhitzen.

umdiäthyläther $Si(C_2H_5)_4O_2$. — *Darstellung.* Wie Orthosilicopropionsäureäther, ndung einer entsprechend gröfseren Menge von Zinkäthyl und Natrium. — Entsteht i$(OC_2H_5)_3Cl$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (L., *A.* 164, 307).
55,8° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°. In Wasser unlöslich, ulkoholischem Ammoniak nicht angegriffen. Conc. Schwefelsäure scheidet keine onsäure ab. Conc. Kalilauge wirkt, selbst bei Siedehitze nur langsam ein, unter on Silicopropionsäure. Bei der Einwirkung von Säurechloriden wird je ein OC_2H_5 durch Chlor vertreten. —
hloracetyl C_2H_3OCl entsteht bei 200°: $Si(C_2H_5)_4O_2 + C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.C_2H_5$ $_3OCl$ — Siliciumdiäthylchlorhydrin, eine bei 146—148° siedende, an der ende Flüssigkeit.
mdiäthyläther mit zwei Molek. Chlorbenzoyl $C_7H_5O.Cl$ auf 250° erhitzt, liefert diäthylchlorid $Si(C_2H_5)_2Cl_2$:$Si(C_2H_5)_4O_2 + 2C_7H_5O.Cl = 2C_7H_5O_2.C_2H_5$ $_2Cl_2$. Dies ist eine an der Luft rauchende, bei 128—130° siedende Flüssigkeit, ch Wasser in HCl und Siliciumdiäthyloxyd $Si(C_2H_5)_2O$ zerlegt wird.

umdiäthyloxyd entsteht auch bei der Oxydation von Siliciumäthyl. Man m leichtesten beim Kochen von Siliciumdiäthyläther mit wässrigem Jodwasser- $H_5)_4O_2 + 2HJ = Si(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5J + H_2O$. Es bildet einen zähen, in löslichen Syrup, der über 360° unzersetzt siedet.

heptyläthyläther $Si(C_2H_5)_4O = Si(C_2H_5)_3.OC_2H_5$. Bei 153° siedende, in lösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8404 bei 0° (L., *A.* 164, 313). — Löslich hwefelsäure. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 250° nicht angegriffen. l wirkt bei 180° ein: $Si(C_2H_5)_4O + C_2H_3OCl = Si(C_2H_5)_3Cl + C_2H_3O_2.C_2H_5$. ›tylchlorid $Si(C_2H_5)_3Cl$ ist eine bei 143,5° siedende, an der Luft rauchende . Spec. Gew. = 0,9249 bei 0°. Wasser wirkt darauf langsam, alkoholisches sofort ein. Zersetzt man das Chlorid durch verdünntes, nicht überschüssiges, Ammoniak unter Abkühlen, so erhält man Triäthylsilicol.

hylsilicol $Si(C_2H_5)_3(OH)$. Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: Gew. = 0,8709 bei 0°. Verhält sich wie ein Alkohol. Entwickelt mit Natrium . Leitet man in die ätherische Lösung der Natriumverbindung trockne Kohlen- scheidet sich amorphes silicoheptylkohlensaures Natron $Si(C_2H_5)_3.CO_3Na$ Salz ist sehr unbeständig, zerfliefst an der Luft und hinterlässt beim Glühen a, aber kein Silicol: $2Si(C_2H_5)_3CO_3Na = Na_2CO_3 + CO_2 + Si_2(C_2H_5)_6O$.
tionsmittel (CrO_3, $KMnO_4$) sind ohne Wirkung auf Triäthylsilicol. Rauchende are bildet beim Erwärmen Silicopropionsäure: $Si(C_2H_5)_3(OH) + SO_3 = SiC_2H_5$. $O_2 + 2C_2H_4 + H_2$. Beim Erhitzen mit HJ (Siedep.: 127°) auf 200°, entsteht thyloxyd: $Si(C_2H_5)_3OH = Si(C_2H_5)_2O + C_2H_6$.

saures Triäthylsilicol *(Silicoheptylessigäther)* $Si(C_2H_5)_3(C_2H_3O_2)$ entsteht en von Silicoheptyläthyläther mit Essigsäureanhydrid auf 250°. — Aetherisch Flüssigkeit. Siedep.: 168°; spec. Gew. = 0,9039 bei 0°. Beim Kochen mit entsteht Triäthylsilicol (Darstellungsmethode desselben).

heptyloxyd $Si_2(C_2H_5)_6O$ bildet sich bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Tri- ; — durch Fällen der Lösung von Silicoheptyläthyläther in kalter, conc. re mit Wasser: $2Si(C_2H_5)_4O + 2H_2SO_4 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$; Kochen von Silicoheptyläthyläther mit HJ (Siedep.: 127°): $2Si(C_2H_5)_4O + 2HJ$ $_6O + 2C_2H_5J + H_2O$; — aus Silicoheptylchlorid $Si(C_2H_5)_3Cl$ und Kalilösung. oxyd entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Siliciumäthyl, und bei tung von Zinkäthyl auf Si_2Cl_6O (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 147, 363). — Bei de Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8590 bei 0° (L., *A.* 164, 326). — Löst sich in efelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert ausgefällt, wenn jede vermieden wird. Im anderen Falle entsteht Triäthylsilicol.

heptylhydrür $Si(C_2H_5)_3H$ erhält man, neben Siliciumäthyl, bei der endlichen des Kieselsäureäthers mit $Zn(C_2H_5)_2$ und Na (L., *A.* 164, 327). — Bei 107° üssigkeit; spec. Gew. = 0,7510 bei 0°. In Wasser und conc. H_2SO_4 unlöslich.

Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Rauchende Schwefelsäure leicht zu Silicoheptyloxyd: $2 Si(C_2H_5)_3H + 2 SO_3 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2 SO_2 + H_2$(reagirt lebhaft auf Silicoheptylhydrür und liefert HBr und Silicoheptyl $Si(C_2H_5)_3Br$, eine bei 161° siedende Flüssigkeit, welcher durch Soda oder Aetzk leicht das Brom entzogen wird, unter Bildung von Silicoheptyloxyd.

Siliciumtriäthylat, dreibasischer Silicium-Ameisensäureäther SiH(— *Bildung.* Aus Siliciumchloroform $SiHCl_3$ und absolutem Alkohol. — Bei 134° Flüssigkeit. Wird von Wasser langsam, von Ammoniak oder Aetzkali unter Wasserstoffentwickelung zersetzt. Natrium zersetzt den Aether beim Erwärmen tativ nach der Gleichung: $4 Si(C_2H_5)_3HO = SiH_4 + 3 Si(OC_2H_5)_4$. (Reindarstell SiH_4. FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 143, 123).

3. Gemischte Silicoderivate (LADENBURG, *A.* 173, 143).

Orthosilicoessigäther $SiCH_3(OC_2H_5)_3$. — *Bildung.* Kieselsäureäther, Zin und Natrium werden allmählich auf 120 bis 300° erhitzt, indem jedesmal nach n digem Erhitzen die gebildeten Gase ausgelassen werden. $Si(OC_2H_5)_4 + Zn($($SiCH_3(OC_2H_5)_3 + ZnCH_3(OC_2H_5)$. — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 14 spec. Gew. = 0,9283 bei 0°. Durch Ammoniak oder Erwärmen mit HJ (Siedep.: 1: der Aether zersetzt unter Bildung von Silicoessigsäure (Methylsiliconsäure) CH Diese stellt ein amorphes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das beim Erhitzen v mit Hinterlassung von SiO_2.



Orthosilicopropionsaures Methyl $SiC_2H_5(OCH_3)_3$ erhält man aus kies Methyl, Zinkäthyl und Natrium: $Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 = SiC_2H_5(OCH_3)_3 + ZnC_2H$ — Bei 125—126° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9747 bei 0°. Jodwasser (Siedep.: 127°) wirkt heftig ein unter Abscheidung von Silicopropionsäure C_2H_5S

XI. Alkoholbasen.

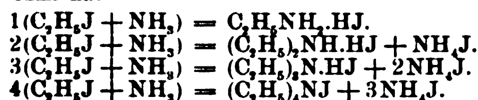
$C_nH_{2n+3}N$.

Ersetzt man im Ammoniak den Wasserstoff durch Alkoholradikale, so erh Körper, welche dem Ammoniak direkt vergleichbar sind. Es sind flüchtige, br basische Körper von ammoniakartigem Geruche, die sich mit Säuren zu Salzen ve Aus diesen Salzen werden die Alkoholbasen durch nicht flüchtige, starke Base Aetzkali) wieder in Freiheit gesetzt. Die Anfangsglieder dieser Reihe sind bei licher Temperatur gasförmig, in Wasser leicht löslich; bei den kohlenstoffreichere logen nimmt die Löslichkeit in Wasser fortwährend ab. Ist ein Wasserstoff Ammoniak durch ein Alkyl vertreten, so bezeichnet man den Körper als Amidbase Sind zwei Alkyle an die Stelle von Wasserstoff getreten, so erhält man eine I NR_2H. Ist endlich aller Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, so entstehen die basen NR_3. Die Nitrilbasen verbinden sich direkt mit Alkyljodüren. Das e Jodür NR_4J wird aber durch Aetzkali nicht mehr zerlegt. Behandelt man es mit f Silberoxyd, so wird das Jod gegen Hydroxyl ausgewechselt, und es entsteht Ammoniumbase $NR_4(OH)$, ein stark kaustischer, in Wasser leicht löslicher, ger Körper (oder etwa wie Kalilauge riechend), welcher sich ganz wie Aetzkali Alle Ammoniumbasen sind nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Einwirkung vo jodüren gehen sie wieder in das Jodür der Ammoniumbase über: $N(C_2H_5)_4(OH)$- $= N(C_2H_5)_4J + C_2H_5(OH)$.

Die Alkoholbasen entstehen: 1) beim Kochen der Cyansäure- oder Cyanursä mit Aetzkali (WÜRTZ): $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5NH_2 + CO_2$; — 2) bei der Einwirk Ammoniak auf Alkyljodüre oder überhaupt Aether unorganischer Säuren (Ho $C_2H_5J + NH_3 = C_2H_5.NH_2.HJ$; — 3) bei der Reduktion von Nitroalkylen mit Z Salzsäure (MEYER): $C_2H_5NO_2 + 6H = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O$; — 4) aus Säurenitrilen (. cyanüren) mit Zink und Schwefelsäure (MENDIUS, *A.* 121, 129): $CH_3.CN + 4H$ $CH_2.NH_2$. — Von diesen Reaktionen eignet sich nur die HOFMANN'sche zur Da auch anderer Basen als der Amidbasen. Beim Digeriren einer Amidbase mi Alkyljodür entsteht das Salz einer Imidbase: $C_2H_5.NH_2 + C_2H_5J = (C_2H_5)_2NH.H$ zerlegt das Jodür durch Kalk oder Kali und lässt auf die freie Imidbase wi Alkyljodür einwirken. Man erhält das Jodür einer Nitrilbase: $(C_2H_5)_2NH$ -| $= (C_2H_5)_3N.HJ$. Die durch Aetzkali in Freiheit gesetzte Nitrilbase verbindet sich mit dem Alkyljodür zum Jodür einer Ammoniumbase: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C$

In Wahrheit verläuft die HOFMANN'sche Reaktion meist nicht so einfach. man ein Alkyljodür mit Ammoniak, so entstehen alle 4 Alkoholbasen gleichzeit

größtentheils die eine oder andere Base vor. Die Mengenverhältnisse des Alkyl- **und Ammoniaks** sind hierbei ohne Einfluss: die Reaktion hängt nur von der Natur **lkyljodürs ab. Man hat**



$$1(C_2H_5J + NH_3) = C_2H_5NH_2.HJ.$$
$$2(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_2NH.HJ + NH_4J.$$
$$3(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_3N.HJ + 2NH_4J.$$
$$4(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_4NJ + 3NH_4J.$$

ei Anwendung von Jodäthyl verläuft die Reaktion wesentlich nach der ersten ung, mit Jodmethyl hauptsächlich nach der vierten.

Vie man sieht, ist den Jodüren der Alkoholbasen stets mehr oder weniger Jodnium beigemengt. Durch Alkohol kann das Letztere abgeschieden werden, denn lze der Alkoholbasen sind — zum Unterschiede von den Ammoniaksalzen — meist kohol löslich.

Die Jodüre der Isoalkohole bilden Amid-, Imid- und Nitrilbasen, aber keine Ammbasen. Die Jodüre der secundären Alkohole liefern bereits die Nitrilbasen hr schwer, und die Jodüre tertiärer Alkohole setzen sich mit Ammoniak überhaupt mehr um. Das Ammoniak spaltet nämlich diese Jodüre in HJ und Kohlenwasser- C_nH_{2n} (HOFMANN, *B.* 7, 513; REYMANN, *B.* 7, 1290).

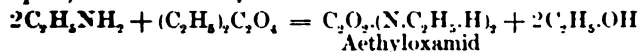
Die Schwefelsäureäther setzen sich leicht mit NH_3 und Alkoholbasen um. Wendet überschüssige Base an, so entsteht nur ein ätherschwefelsaures Salz einer Alko- e von höherer Ordnung. $(CH_3)_2SO_4 + C_2H_5.NH_2 = [N(CH_3)(C_2H_5)H_2].SO_4.CH_3$. — r Aether im Ueberschuss, so entstehen mehrere ätherschwefelsaure Salze von höherer Ordnung, besonders von Ammoniumbasen. $2(CH_3)_2SO_4 + NH(C_2H_5)_2 = ...(C_2H_5)_2SO_4.CH_3 + N(C_2H_5)_2H_2.SO_4.CH_3$.

erdünnt man die Schwefelsäureäther vorher mit Benzol, so bilden sich flüssige tionsprodukte von Benzol an ätherschwefelsaure Alkoholbasen, die im Vacuum, H_2SO_4, das Benzol nicht verlieren. Die ätherschwefelsauren Salze der Ammonium- bilden übrigens keine solchen Verbindungen (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701).

ür die Reindarstellung der Basen benutzt man folgende Methoden. Das Ver- von WÜRTZ eignet sich zur Bereitung von Amidbasen. Obgleich theoretisch keine n Basen bei dieser Reaktion auftreten sollten, so haben doch Versuche (in der ylreihe — SILVA, *Bl.* 8, 363) gezeigt, dass hierbei auch Imidbasen und sogar kleine n der Nitrilbasen entstehen. Es rührt dies von einem Gehalt an cyansaurem m in KCN her. Jenes Salz zerfällt zum Theil in K_2CO_3 und Ammoniak, welches mit den Jodiden in Wechselwirkung tritt. Das Ammoniak wirkt aber auch auf hwefelsaure Salze ein. Bei der Destillation von CH_3SO_4K mit kohlensaurem niak entstehen $N(CH_3)_3$ und wenig $N(CH_3)H_2$. Mit äthylschwefelsaurem Salz er- man wesentlich Aethylamin und daneben auch höher substituirte Basen (SCHMIDT, 728).

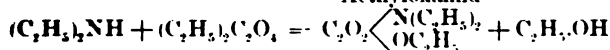
urch anhaltendes Behandeln der Basen mit Alkyljodüren entstehen schließlich der Ammoniumbasen, und diese Endprodukte der Reaktion können daher (bei alkoholen) leicht rein erhalten werden. Durch trockne Destillation der Jodüre der freien Ammoniumbasen gewinnt man die Nitrilbasen im Zustande völliger it. Es bietet demnach nur die Abscheidung der Imidbasen besondere Schwierig- . Von allgemeiner Anwendbarkeit ist hier das HOFMANN'sche Verfahren (*J.* 1862, ur Trennung der Basen.

as Produkt der Einwirkung von (alkoholischem) Ammoniak auf das Alkyljodür it Aetzkali destillirt. Hierdurch bleibt die Ammoniumbase im Rückstande, während lchtigen Basen überdestilliren. Zum gut gekühlten Destillat lässt man Oxaläther $_2C_2O_4$ tropfen, welcher nur auf die Amid- und Imidbase einwirkt:



$$2C_2H_5NH_2 + (C_2H_5)_2C_2O_4 = C_2O_2.(N.C_2H_5.H)_2 + 2C_2H_5.OH$$

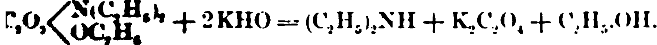
Aethyloxamid



$$(C_2H_5)_2NH + (C_2H_5)_2C_2O_4 = C_2O_2\langle{}^{N(C_2H_5)_2}_{OC_2H_5} + C_2H_5.OH$$

Diäthyloxaminsaures Aethyl.

urch Digeriren in geschlossenen Gefäßen lässt sich die Reaktion beschleunigen. wird die freie Nitrilbase abdestillirt und der Rückstand, nach dem Abkühlen, ge- Man erhält festes Aethyloxamid, das man aus heißem Wasser umkrystallisirt man mit Kali destillirt: $C_2O_2(NC_2H_5H)_2 + 2KHO = 2C_2H_5NH_2 + K_2C_2O_4$. Der ab- te flüssige Diäthyloxaminsäureäther wird rektificirt und dann, nach dem Waschen asser (WALLACH, *A.* 184, 64), gleichfalls mit Aetzkali destillirt (HOFMANN, *B.* 3,



$$C_2O_2\langle{}^{N(C_2H_5)_2}_{OC_2H_5} + 2KHO = (C_2H_5)_2NH + K_2C_2O_4 + C_2H_5.OH.$$

In einzelnen Fällen (z. B. bei Aethylamin) kann **Pikrinsäure** zur **Trennung** (benutzt werden. — Das Verhalten der flüchtigen Basen gegen **salpetrige Säu** licht eine Reindarstellung der Imid- und Nitrilbasen unter Verlust der **Amidba**

Die **Nitrilbasen** bilden mit **Ferrocyanwasserstoffsäure** schwer **löslic** Salze. Sie werden daher aus saurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz gefällt (' der Nitrilbasen von den übrigen. FISCHER, *A.* 190, 185).

Diagnose einer Base. Da der Wasserstoff im Ammoniak durch die ve sten Alkoholradikale vertreten werden kann, so ergiebt sich daraus eine aufsero Zahl von Isomeren. So entsprechen bereits der Formel C_3H_9N nicht weniger Körper:



$(CH_3)_3N$	$CH_3(C_2H_5)NH$	$(CH_3.CH_2.CH_2)NH_2$	$(CH_3)_2$(
Trimethylamin	Methyläthylamin	Propylamin	Isopro]

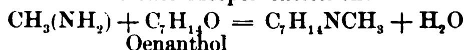
Die Constitution dieser Basen ist ermittelt, sobald der Gehalt an **typischem** stoff in denselben bekannt ist. Ist der Körper eine Nitrilbase, so **kommt ihm** Formel zu, für eine Imidbase ergiebt sich die zweite Formel, und nur bei einer . C_3H_9N sind wir im Zweifel, ob wir es mit Normal- oder Isopropylamin zu thu

Die **Amidbasen** werden an folgenden Reaktionen erkannt: 1) man löst eini gramme der Base in Alkohol, fügt alkoholische Aetzkalilösung und dann einig Chloroform hinzu. Beim Erwärmen tritt der heftige Geruch des **Isonitrils** a MANN, *B.* 3, 767): $CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O$. — 2 **benzoyl** wirkt nur auf **Amidbasen**. Es entstehen indifferente, in Wasser unlö Alkohol lösliche, substituirte Benzamide: $CH_3NH_2 + C_7H_5O.Cl = CH_3N(C_7H_6O)$ (HOFMANN *B.*, 5, 716).

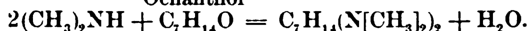
Nur die **Aminbasen** lassen sich in **Senföle** überführen. Man löst eini gramme der Basen in Alkohol, giebt gleichviel CS_2 hinzu und verdampft einen Alkohols. Es entsteht das Salz einer Sulfocarbaminsäure. Die rückständige F wird mit nicht zu viel (H. *B.* 8, 108) einer wässrigen Sublimatlösung erwärn der charakteristische Geruch der Senföle auftritt (HOFMANN, *B.* 3, 768; 8, 107; **Senföle**).

Noch empfindlicher wird die Reaktion, wenn man statt Sublimat **Eisen** lösung benutzt (WEITH, *B.* 8, 461), weil dann die Entschwefelung des gebildete durch überschüssigen Sublimat vermieden wird.

Amid- und **Imidbasen** reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf , indem unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen:



$$CH_3(NH_2) + \underset{\text{Oenanthol}}{C_7H_{14}O} = C_7H_{14}NCH_3 + H_2O$$



$$2(CH_3)_2NH + C_7H_{14}O = C_7H_{14}(N[CH_3]_2)_2 + H_2O.$$

Die gleiche Menge Aldehyd (Oenanthol) braucht daher **zwei** Moleküle einer und nur **ein** Molekül einer Amidbase zur Abscheidung von je 1 Mol. Wasser. D des typischen Wasserstoffes in der Base lässt sich sehr einfach durch **Titriren** (Man löst eine gewogene Menge der Base in Benzol C_6H_6 und lässt aus einer Bü Normallösung von Oenanthol in Benzol hinzutropfen, so lange noch eine Ab von Wassertropfen erfolgt (SCHIFF, *A.* 159, 158).

Salpetrige Säure wirkt nur auf **Amid-** und **Imidbasen** leicht ein. werden dadurch zerstört, indem zunächst ein Zerfallen der Base in Alkohol moniak eintritt. $CH_3.NH_2 + H_2O = CH_3.OH + NH_3$. Dann wirkt die salpetr secundär ein: es bilden sich Salpetrigäther, während das Ammoniak in Stick Wasser zersetzt wird. In den **Imidbasen** tritt eine Substitution des H durch man erhält **Nitrosoderivate** (GEUTHER, *A.* 128, 151): $(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H$ $+ H_2O$. Das **Nitrosodiäthylin** ist ein indifferenter, flüssiger, flüchtiger Kö beim Kochen mit conc. Salzsäure Diäthylamin regenerirt. $(C_2H_5)_2N(NO) + HCl = ($ $+ NOCl$. Hieraus ergiebt sich folgende Trennungsmethode der Basen (HEINTZ 319): Das Gemenge der flüchtigen Basen wird an Salzsäure gebunden und die co Lösung der Hydrochloride mit einer conc. Lösung von Kaliumnitrit destillirt. **Nitrosodiäthylin** über, das man, wie angegeben, auf Diäthylamin verarbei Rückstand der Destillation liefert beim Kochen mit Aetzkali reines Triäthylami

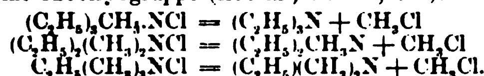
Ein Verfahren von allgemeinster Anwendbarkeit zur Bestimmung der Su im Ammoniak besteht in dem Behandeln der Basen mit **Jodmethyl**, welche als Jodäthyl einwirkt (HOFMANN). Man digerirt gleiche Moleküle der Base methyl, zerlegt das gebildete Jodür durch Aetzkali, lässt auf das Produkt wi methyl einwirken und das so fort, bis man ein durch Kali nicht mehr zerlegba erhält. Hat man in dieser Weise **dreimal** Methyl einführen können, so **Amidbase** vor u. s. w. Bei Basen mit höchstens 3 Atomen Kohlenstoff ist

Constitution derselben erschlossen (s. S. 163). Bei den höheren Homologen wächst ...ürlich die Zahl der Isomeren und damit die Schwierigkeit der Erforschung ihrer ...stitution. So giebt es 8 Basen $C_5H_{13}N$: 1 Nitrilbase, 3 Imid- und 4 Amidbasen. ...ch der Bestimmung des typischen Wasserstoffes in denselben bleibt noch die Ermitte...g der Natur des Alkyls übrig. Es fehlt zur Zeit an einer allgemeinen Methode, ...lche es gestattet, die Radikale einzeln zu isoliren. Vielleicht eignet sich zu diesem ...eck der **Jodwasserstoff**. BERTHELOT (*J.* 1867, 347) erhielt beim Erhitzen von Methyl... Aethylamin mit überschüssiger Jodwasserstofflösung (spec. Gew. = 2,0) auf 280° ...than oder Aethan, neben Ammoniak. Augenscheinlich verläuft die Reaktion in zwei ...asen: 1) $CH_3.NH_2 + HJ = CH_3J + NH_3$; — 2) $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$. — Für die ...altung der Amidbasen eignet sich salpetrige Säure (siehe oben). — In hoher Tempe...tur zersetzen sich nicht blos die Haloïdsalze der Ammonium-, sondern auch die der ...rigen Basen (HOFMANN, *J.* 1860, 343):



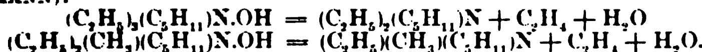
$$(C_2H_5)_3N.HCl = C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2NH$$
$$(C_2H_5)_2NH.HCl = C_2H_5Cl + C_2H_5NH_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Haloïdsalze **gemischter**, methylhaltiger Ammoniumbasen verlieren bei der ...nen Destillation eine **Methylgruppe** (LOSSEN, *A.* 181, 377):



$$(C_2H_5)_3CH_3.NCl = (C_2H_5)_3N + CH_3Cl$$
$$(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2CH_3N + CH_3Cl$$
$$C_2H_5(CH_3)_3NCl = (C_2H_5)(CH_3)_2N + CH_3Cl.$$

Die **freien**, äthylhaltigen Ammoniumbasen scheiden dagegen eine **Aethylgruppe** ... (HOFMANN):



$$(C_2H_5)_3(C_5H_{11})N.OH = (C_2H_5)_2(C_5H_{11})N + C_2H_4 + H_2O$$
$$(C_2H_5)_2(CH_3)(C_5H_{11})N.OH = (C_2H_5)(CH_3)(C_5H_{11})N + C_2H_4 + H_2O.$$

Die **Jodide** der Ammoniumbasen verbinden sich direkt mit Jod zu Tri- und Penta...iden (WELTZIEN, *A.* 86, 292; 91, 33).

1. **Methylamin** $CH_3.NH_2$. — *Vorkommen.* Im rohen Holzgeist (COMMAILLE, *J.* 1873, ...), neben Di- und Trimethylamin (VINCENT, *A. ch.* [5] 1, 444), im thierischen Oele ...ch trockne Destillation der Knochen bereitet. ANDERSON, *A.* 88, 44); — in der ...ringslake (TOLLENS, *Z.* 1866, 516); — in Kraut von Mercurialis annua oder M. peren...s (REICHARDT, *J.* 1863, 457; *Z.* 1868, 734. — SCHMIDT, *A.* 193, 73).

Bildung. Aus Blausäure, Zink und Schwefelsäure (MENDIUS), oder beim Ueber...ten von wasserfreier Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz, das auf 110° erhitzt ... (DEBUS, *A.* 128, 200); — beim Erhitzen von Holzgeist mit Salmiak auf 300° (BERTHE...OT, *J.* 1852, 551). Erhitzt man Salmiak mit der 6fachen Menge Holzgeist auf 285°, ... entstehen Trimethylamin und Tetramethyliumchlorür (WEITH, *B.* 8, 458). Noch leichter ...igt die Reaktion, wenn dem Gemenge etwas Salzsäure zugesetzt wird (GIRARD, *Bl.* ... 121). — Beim Erhitzen von Morphin, Codeïn, Narcotin, Kreatin, Sarkosin mit festem ...tzkali, oder von Glycin (Amidoessigsäure) mit Barymoxyd: $NH_2.CH_2.CO_2H = NH_2.CH_3 + CO_2$. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Caffeïn oder Theobromin. — *Darstellung.* ...s Chlorpikrin (GEISSE, *A.* 128, 282) mit Zinn und Salzsäure (WALLACH, *A.* 184, 51); durch ...hen von Cyan- oder cyanursaurem Methyl mit Kali (WÜRTZ, *A.* 71, 330; 76, 318); aus ...hwefelsaurem Methyl und Ammoniak (LEA, *J.* 1862, 327).

Stark ammoniakalisch riechendes Gas, wird etwas unter 0° flüssig. Leicht entzündlich, ...nnt mit gelber Flamme. Entzündet man eine wässrige Lösung von Methylamin, so ... der Rückstand Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). 1 Vol. Wasser löst bei 12,5° ...0 Vol. und bei 25° 959 Vol. Methylamin. Diese Lösung reagirt wie Ammoniaklösung: ... bildet mit Salzsäure Nebel, sie fällt die Lösungen der Metallsalze, bildet mit salz...rem Platinchlorid ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, verbindet sich mit ...tinchlorür zu einer grünen Verbindung ($PtCl_2.2CH_3NH_2$, — dem „grünen Salz" von ...AGNUS entsprechend). — Verhalten des Methylamins: LEA, (*J.* 1862, 327). Die Salze ... Methylamins sind meist sehr löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 320. $CH_3.NH_2.HCl$. Große, zerfließliche Blätter. — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe hexagonale Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 1,97—2,14 Thle. ...slich in absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT). — $CH_3NH_2HCl.AuCl_3 + H_2O$. Säulen, ...ht löslich in Wasser (SCH.). — $CH_3.NH_2.HBr$. Blätter. — $CH_3NH_2.HNO_3$. Zerfließliche, ...orhombische Prismen. — $(CH_3.NH_2)_2.H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln, unlöslich in absolutem ...kohol (SCH.). — $N(CH_3)H_3.SO_4.CH_3$. Nadeln oder Schuppen, in Wasser äußerst löslich ...LARSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701). — $(CH_3NH_2)_2.H_2CO_3$. Krystalle. — $(CH_3NH_2.HCl)_2.PdCl_2$; ... 2 $(CH_3.NH_2).PdCl_2 + H_2O$ (?) (LEA). — $2(CH_3.NH_2).PtCl_2$. Unlösliches, grünes Pulver; liefert ...m Erhitzen mit Methylamin das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer lösliche Salz $(CH_3NH_2)_4.PtCl_2$ (WÜRTZ).

Dichlormethylamin $CH_3.NCl_2$. — *Darstellung.* Wie Dichloräthylamin (Köhl B. 12, 771).
Goldgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 59—60°. Reizt stark zu Thränen. Wird von w mem Wasser nicht zersetzt.

Dijodmethylamin $CH_3.NJ_2$ entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Meth aminlösung. Es ist granatroth und zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion (Wü

Dimethylamin $(CH_3)_2NH$. Bei der Destillation von saurem schwefligsaurem dehydammoniak mit Aetzkalk entsteht eine kleine Menge Dimethylamin (Petersen *A.* 102, 317). Am leichtesten gewinnt man die Base durch Kochen von 2 Thl. salzsaur Nitrosodimethylanilin $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$ mit 90 Thl. Wasser und 10 Thl. Natronl (spec. Gew. = 1,25) (Baeyer, Caro, *B.* 7, 964): $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2$ $+ C_6H_4(NO)(OH)$ (Nitrosophenol). Bei 8—9° siedende Flüssigkeit. Reaktionen des methylamins: Vincent, *Bl.* 33, 156.

Trimethylamin $(CH_3)_3N$. — *Vorkommen.* In den Blättern von Chenopodi vulvaria (Dessaignes, *J.* 1851, 481), in den Blüthen von Crataegus Oxyacantha (Wi *A.* 91, 121), im Mutterkorn (Secale cornutum [Walz, *J.* 1852, 552]), in der Häring (Wertheim, *J.* 1851, 480; Winkler, *A.* 93, 321), im Leberthran (?—Winkler, *J.* 553), im Kalbsblut (Dessaignes, *J.* 1857, 382), im Menschenharn (Dessaignes, *A.* 218), im Thieröle (Anderson, *A.* 80, 51).

Bildung. Trimethylamin entsteht bei der Fäulniss von Hefe und Mehl. Bei trocknen Destillation von Rübenmelasse wird viel $(CH_3)_3N$ gebildet (Vincent, *Bl.* 27, — *Darstellung.* Man reinigt das käufliche Trimethylamin (aus Melassenschlempe) durch Dar lung des Platindoppelsalzes (Eisenberg, *B.* 13, 1669). — Fischartig riechende Flüssigk Siedep.: 9,3°. Stark basisch, in Wasser sehr leicht löslich. Trimethylamin im Wa stoffstrome durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Dimethyl-Dimethyle $(CH_2)_2(CH_3)_2N_2$, Ammoniak, Cyan u. s. w. (Romeny, *B.* 11, 835). Trimethylamin ve det sich mit CS_2 zu $N(CH_3)_3.CS_2$. Reaktionen des Trimethylamin: Vincent, *Bl.* 27,

Salzsaures Trimethylamin zerfällt bei 285° in Methylaminsalz, Trimethylamin Chlormethyl. $3N(CH_3)_3.HCl = N(CH_3)H_2.HCl + 2N(CH_3)_3 + 2CH_3Cl$ — Bei 300° tritt Ammoniak auf, und bei 305° wird noch mehr NH_3 und CH_3Cl gebildet (Darstellung Chlormethyl (Vincent, *Bl.* 30, 187). — Bromwasserstoffsaures (und ebenso jodwas stoffsaures) Trimethylamin zerfällt bei 300° in CH_3Br, NH_3, $N(CH_3)_3$ und $N(CH_3)_4Br$. $(N[CH_3]_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Oktaëder. — 100 ccm kochenden absoluten Alkohols 0,0293 g Salz (Eisenberg). — $(N[CH_3]_3H).Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Dem Kalium gleiche Kryst Schmelzp.: 100° (Reckenschuss, *A.* 83, 343).

Tetramethyliumjodür $(CH_3)_4NJ$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Am niak auf Jodmethyl. Da es in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol fast un lich ist, so wird es (durch Umkrystallisiren aus Wasser) leicht rein erhalten. Quadrati Prismen. Spec. Gew. = 1,829 (Owens); 1,841 (Schröder, *B.* 12, 562). Giebt mit Si oxyd das freie Tetramethyliumhydrat $(CH_3)_4N(OH)$.

Feine krystallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure zieht, stark alkalisch reagirt und bei der Destillation in Holzgeist und Trimethyl zerfällt: $(CH_3)_4N(OH) = CH_3.OH + (CH_3)_3N$.

$([CH_3]_4N.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Oktaëder. — $(CH_3)_4NJ.HgJ_2$ (Risse, *A.* 107, 223); $2(CH_3)_4NJ.3HgJ_2$ (Risse). — $(CH_3)_4NJ_3$. Dunkelviolette, rhombische Krystalle (Weltzien 99, 1). — $(CH_3)_4NJ_5$. Dunkelgrüngraue, metallglänzende, monokline Krystalle. Ammoniak auf sie ein unter Bildung von $(CH_3)_4NJ_3.NHJ_2$, einem dunkelgrünen oder braunschwarzen Kö der bei starkem Reiben explodirt (Stahlschmidt, *J.* 1863, 403). — Jodmethyl wirkt auf stickstoff NJ_3 ein. Setzt man dem Gemenge Ammoniak zu, so erhält man das Pentaj $(CH_3)_4NJ_5$ und die Verbindung $(CH_3)_4NJ + 2CHJ_3$ in rothen Krystallen, welche durch krystallisiren aus absolutem Alkohol in gelbe Nadeln übergehen. $2NJ_3 + 9CH_3J = 2(CH_3)_4$ $+ 2HJ + CHJ_3$; — $2NJ_3 + 3CH_3J = 3CHJ_3 + 2NH_3$. Die Verbindung entsteht direkt aus Jodoform und Tetramethyliumjodür. Sie ist in Wasser unlöslich und wird Kochen damit in ihre Bestandtheile zerlegt. — $(CH_3)_4Cl.JCl_3$. Gelb, entsteht aus $(CH_3)_4NJ$ und HCl (Weltzien). Leitet man Chlor in eine Lösung von $(CH_3)_4NJ$, so entsteht erst Pentajodid, dann aber gelbes $(CH_3)_4NCl.JCl_2$, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser farbl quadratische Plättchen von $(CH_3)_4NCl.JCl$ bildet. — $4[(CH_3)_4N.Cy].FeCy_2 + 13H_2O$. Gelbe he gonale Tafeln (Barth, *B.* 8, 1484). — Das Pikrat des Trimethyliums schmilzt bei 312—3 (Lossen, *A.* 181, 374).

Jodomethyltrimethyliumjodür $CH_2JN(CH_3)_3J$. — *Bildung.* Aus Methylenjod CH_2J_2 und Trimethylamin (Hofmann, *J.* 1859, 376). — Nadeln; wird von NH_3 o $N(CH_3)_3$ nicht verändert. Silberoxyd erzeugt die Base $CH_2J.N(CH_3)_3.OH$, welche be Kochen mit überschüssigem Ag_2O in $CH_2(OH)N(CH_3)_3.OH$ übergeht.

$_2$J.N(CH$_3$)$_3$.Cl]$_2$.PtCl$_4$. Tafeln.

thylhydroxylamin CH$_3$NH.(OH). — *Bildung.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem und Salzsäure. — CH$_3$(HO)NH.HCl. Prismen. — 2(CH$_3$.OH.NH.HCl)PtCl$_4$. Orangeismen oder Tafeln (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 225).

thylamin $C_2H_5.NH_2$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak —400° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 38, 63; WEITH, *B.* 8, 458); — bei der trocknen tion von Alanin (α-Amidopropionsäure — LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 101, 297); ithyl und weißer Präcipitat NHgH$_2$Cl liefern die ganze Reihe der Aethylbasen NSCHEIN, *A.* 101, 20). Aus äthylschwefelsaurem Kalium (oder Baryum) und alkom NH$_3$ bei 120° (ERLENMEYER, CARL, *J.* 1875, 617; vergl. KÖHLER, *B.* 11, 1926). Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat wird ethylamin gebildet (KÖHLER, *B.* 11, 2093). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Vol. ther $C_2H_5.NO_3$ mit 3 Vol. alkoholischem Ammoniak 12 Stunden lang auf 100°. Die asen werden vom Ammoniak durch Neutralisiren mit Schwefelsäure (oder Salzsäure — *A.* 127, 43) und Ausziehen mit Alkohol getrennt. Man zerlegt die Sulfate mit Aetzad bindet die Basen an Pikrinsäure. Erst krystallisirt das Pikrat des Triäthylamins in adeln, hierauf dasjenige des Aethylamins in kurzen, braunen Prismen. Beide Pikrate kaltem Wasser wenig löslich. Zuletzt schießt das in Wasser sehr leicht lösliche Pikrat hylamins an (LEA, *J.* 1861, 493). — Das bei der Chloralbereitung als Nebenprodukt e Chloräthyl wird mit dem dreifachen Vol. Alkohol von 95%, der bei 0° mit ak gesättigt ist, 1 Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Man filtrirt vom Salmiak ab, das freie Ammoniak und den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Natron. In iltenen Basen wiegt das Diäthylamin vor (HOFMANN, *B.* 3, 109, 776). — Gleiche C_2H_5J starker Alkohol und Ammoniak werden $^1/_2$ Stunde lang auf 100° erhitzt. Das moniak wird abdestillirt, der Rückstand mit Natron zerlegt, die freien Basen in Schweaufgefangen und die Sulfate durch Alkohol getrennt. Zur alkoholischen Lösung giebt zur Abscheidung von $^9/_{10}$ der vorhandenen Basen genügende Menge Kali (WANKLYN, *Z.* 1866, 749).

rk ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 18,7°; spec. Gew. = 0,6964 bei 8°. r. Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss, wird aber aus der wässrigen durch festes Kali ölig abgeschieden (WALLACH). Treibt das Ammoniak aus seinen aus und fällt Metalloxyde. Die Niederschläge von Kupferoxyd- und Thonerdeösen sich im überschüssigen Aethylamin (Trennung von Al_2O_3 und Fe_2O_3). — saure Salz zerfällt bei der trocknen Destillation in Mono- und Diäthylamin, C_2H_4 und C_2H_5Cl (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1508). — Chromsäurelösung oxydirt hylamin zu Aldehyd und Stickstoff (CARSTANJEN).

ktionen des Aethylamins: E. MEYER, *J.* 1856, 520; LEA, *J.* 1862, 330; — Salze: *A.* 76, 329. $C_2H_5NH_2$.HCl. Zerfließliche Blätter; Schmelzp.: 76—80°; siedet bei 0° unter Zersetzung. In Alkohol löslich. Zerfällt oberhalb 270° in salzsaures Diäthyl- NH_4Cl; gleichzeitig entstehen NH_3, C_2H_5Cl und C_2H_4 (FILETI, PICCINI, *J.* 1879, - ($C_2H_5NH_2$.HCl)$_2$.PdCl$_2$ (RECKENSCHUSS, *A.* 83, 343). — ($C_2H_5NH_2$.HCl)$_2$.PtCl$_4$. lbe, flache Rhomboëder (WELTZIEN, *A.* 93, 272); spec. Gew. = 2,255 bei 19° (gegen on 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $C_2H_5NH_2$.HCl.AuCl$_3$. Goldgelbe Prismen, in Wasser ich. — $C_2H_5NH_2$.HCl.HgCy$_2$. Blättchen (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 342). — $C_2H_5NH_2$. I_2. Große, zerfließliche Krystallblätter (WÜRTZ; KÖHLER, *B.* 12, 2211, 2324). — IgCl$_2$. *Bildung:* Aus alkoholischem Sublimat und alkoholischem Aethylamin (KÖHLER, 323). — Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heißer, verdünnter Salzsäure. a wässrige Sublimatlösung in überschüssige, wässrige Aethylaminlösung, so fällt die ng $2C_2H_5.NH_2 + HgCl_2 + 2HgO$ als weißer Niederschlag aus. Dieselbe ist unlöslich r, leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure (KÖHLER). — Beim Kochen von in mit überschüssiger Sublimatlösung, scheidet sich ein gelbes Salz ClHg.OHg.NH(C_2H_5) und die in Blättchen krystallisirende Verbindung ClHg.NH(C_2H_5) gelöst bleibt (KÖHLER, 8). — ($C_2H_5NH_2$)$_2$.H$_2$SO$_4$. Zerfließlich, in Alkohol leicht löslich. — (C_2H_5.NH$_2$H)Al(SO$_4$)$_2$). Oktaëder, löslich in 6,89 Thl. Wasser bei 25°. — $C_2H_5.NH_2.MgPO_4 + 5H_2O$. ischer Niederschlag, weit löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniaksalz — $C_2H_5.NH_2.MoO_3 + {}^1/_2 H_2O$ (MEYER). — ($C_2H_5NH_2$)$_2$.H$_2$CO$_3$ (WÜRTZ). — Aethyl- PdCl$_2$: MÜLLER, *A.* 86, 366. — $2C_2H_5.NH_2.PtCl_2$. Rehfarbenes Pulver. Verbindet Aethylamin zu $4C_2H_5NH_2.PtCl_2 + 2H_2O$. Farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich; NH$_2$.PtSO$_4$. — Ebenso entsteht mit Ammoniak: $2C_2H_5NH_2.2NH_3.PtCl_2$. Nadeln *B.* 3, 174).

hloräthylamin $C_2H_5.NCl_2$. — *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in wässylaminlösung (WÜRTZ). — *Darstellung.* Man destillirt salzsaures Aethylamin wieder-

holt mit Chlorkalklösung (TSCHERNIAK, *B.* 9, 146). — Höchst stechend riechende Siedep.: 88—89° bei 762 mm; spec. Gew. = 1,2300 bei 15°. Unlöslich in Wasse Säuren. Bildet mit Schwefelwasserstoff wieder Aethylamin (BAEYER, *A.* 107, $C_2H_5.NCl_2 + 2H_2S = C_2H_5NH_2 + 2HCl + 2S$. Alkalien zersetzen es in Essigsäure Ammoniak: $C_2H_5NCl_2 + 3KHO = C_2H_3KO_2 + 2KCl + NH_3 + H_2O$. Zinkäthyl Triäthylamin. — Zerfällt bei längerem Aufbewahren in HCl, NH_3, $C_2H_5.NH_2$, C Acetonitril und Chloracetyl (KÖHLER, *B.* 12, 1870). Die völlig reine Substanz sich unter Wasser unzersetzt aufbewahren (TSCHERNIAK, *B.* 12, 2129).

Ebenso entstehen Dijodäthylamin $C_2H_5NJ_2$, schwarzblaue Flüssigkeit, und NBr$_2$ (W.).

Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$. — *Darstellung.* Man kocht schwefelsaures Nitrosodiä mit sehr verdünnter Natronlauge (KOPP, *B.* 8, 622); aus rohem Chloräthyl s. Aethylami Brennbare Flüssigkeit. — Siedep.: 57,5° (HOFMANN, *J.* 1861, 494). In Wasser sehr löslich; starke Base. — Reaktionen: LEA, *J.* 1862, 331. — $[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. O gelbe, monokline Krystalle.

Nitrosodiäthylin $(C_2H_5)_2N(NO)$ (GEUTHER, *A.* 128, 151; *J.* 1871, 695). — *dung.* Man destillirt die neutrale Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer concent Lösung von Kalinitrit. — Gelbliches Oel, Dampfdichte = 3,36 (ber. = 3,53) (KNECH 10, 979). — Siedep.: 176,9° (cor.); spec. Gew. = 0,951 bei 17,5°. Zerfällt mit conc. in Diäthylamin und salpetrige Säure: $(C_2H_5)_2N(NO) + HCl = (C_2H_5)_2NH +$ Alkoholisches Kali wirkt bei 140° ein und bildet NH_3 und $C_2H_5NH_2$. H_2S ist Wirkung. Natriumamalgam bildet Stickoxydul und Diäthylamin.

Triäthylamin $(C_2H_5)_3N$ (HOFMANN, *A.* 73, 91). — *Darstellung.* Aus Salpete (LEA, *J.* 1862, 331); durch Destillation von Tetrāthyliumhydrat. — Ammoniakalisch rie des, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedepunkt: 89—89,5° bei 736,5 mm (BRÜH 200, 186). Leichter als Wasser. Starke Base. Beim starken Einkochen eines Tri aminsalzes mit Kaliumnitritlösung wird das Triäthylamin zerstört, unter Bildung wenig Nitrosodiäthylin (GEUTHER, *Z.* 1866, 513). — $[(C_2H_5)_3NHCl]_2.PtCl_4$. Morgenrot Wasser sehr leicht lösliche, rhombische Krystalle (H.).

Tetrāthyliumhydrat $(C_2H_5)_4N.OH$ (HOFMANN, *A.* 78, 261). — Aeufserst zer liche Nadeln, die begierig Kohlensäure anziehen. Stark alkalisch, verseift Fette, die Haut schlüpfrig, treibt Ammoniak aus, fällt Metalloxyde, giebt mit Zucker und K vitriol eine blaue Lösung. Zerfällt bei der trocknen Destillation: $(C_2H_5)_4N(OH) = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$. Verbindet sich mit Jodäthyl wieder zu Tetrāthylium $(C_2H_5)_4N(OH) + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ + C_2H_5.OH$.

Salze: HOFMANN; CLASSEN, *J.* 1864, 420. $(C_2H_5)_4N.ClJ$. Reguläre Krystalle (T *Z.* 1866, 350). — $2(C_2H_5)_4NCl.5HgCl_2$. Blättchen (H.). — $2(C_2H_5)_4NCl.PtCl_4$. Orange Niederschlag, schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $(C_2H_5)_4NCl.AuCl_3$. Cit gelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_2H_5)_4NBr_3$. Hellorangerothe Nadeln Alkohol). Schmelzp.: 78°. Giebt mit einer alkolischen Jodlösung nach einiger Zeit einen N schlag des Trijodids. Verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Pentabromid (MARQ *B.* 3, 284). — $(C_2H_5)_4NJ$. Grofse Krystalle; leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in Al unlöslich in Aether. Spec. Gew. = 1,559 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Wird aus der wäs Lösung durch Aetzkali gefällt; — $(C_2H_5)_4NJ_3$. Quadratische Prismen (WELTZIEN, *A.* 91, — $(C_2H_5)_4NJ.HgJ_2$ (RISSE, *A.* 107, 223). — $2(C_2H_5)_4NJ.3HgJ_2$. *Bildung.* Bei der E kung von Jodäthyl auf N_2Hg_3 (MÜLLER, *A.* 108, 6), NHg_2H_2Cl (SONNENSCHEIN, *A.* 101, $3HgO.N_2HgH_4.2OH$ (GERRESHEIM, *A.* 195, 381). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 153— (G.) — $(C_2H_5)_4N(OH).3SnO_2$ und $(C_2H_5)_4N(OH).3\frac{1}{2}SnO_2$. Unlösliche Quadratoktaëder (C $(C_2H_5)_4NAsO_3$ (CL.). — $[(C_2H_5)_4N]_2SbO_4H$. — $[(C_2H_5)_4]_2CrO_4$. Amorph. — $[(C_2H_5)_4N]_2$ Säulen. — $(C_2H_5)_4N.HMoO_4$. — $(C_2H_5)_4N.HWoO_4$ (CL.) — Das Pikrat schmilzt bei 249— (LOSSEN, *A.* 181, 375).

Bromäthyltriäthyliumbromür $C_2H_4Br.N(C_2H_5)_3Br$. — *Bildung.* Aus Aeth bromid und $N(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1859, 376). Geht beim Behandeln mit Amm in das Bromid der Vinylbase $C_2H_3.N(C_2H_5)_3.Br$ über.

Aethylhydroxylamin $C_2H_5.(OH)NH$. — *Bildung.* Aus äthylbenzhydroxamsa Aethyl $C_7H_5O.N(C_2H_5)(OC_2H_5)$ und Salzsäure. — Das salzsaure Salz $(C_2H_5)(OH)N$ bildet schuppige Krystallblätter, die sich sehr leicht in absolutem Alkohol lösen. Reducirt Hg-, Cu-Salze in alkalisch gemachten Lösungen. — $2[(C_2H_5).OH.NH.HCl]PtCl_4$. Prisma Krystalle, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 223).

Aethyloxyäthylamin (Diäthylhydroxylamin?) $C_2H_5.(OC_2H_5)NH$ entsteht, Hydroxylamin, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpeteräther.

...salz in Wasser und Alkohol löslicher, als die des Hydroxylamins. Die freie Base ...ein in Wasser leicht löslicher Syrup, der stark alkalisch reagirt und sich mit den Wasserdämpfen schwer verflüchtigt. — $C_4H_{11}ON.HCl$. Syrup; — $2(C_4H_{11}ON.HCl).PtCl_4$. ...gelbe Blättchen, in warmem absoluten Alkohol und Wasser leicht löslich. — $(C_4H_{11}NO)_2$. ... Blättchen. — $(C_4H_{11}NO)H_3PO_4$. — $C_4H_{11}ON.H_2C_2O_4$. Prismen. — $(C_4H_{11}ON)_2.H_2C_2O_4$. ...men (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 238).

Gemischte Basen. Methyltriäthyliumjodür $(C_2H_5)_3CH_3NJ$. — *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_3N$ und CH_3J. — In Wasser äußerst leicht löslich, daraus durch Kali fällbar. — $(C_2H_5)_3(CH_3).NJ_3$ (MÜLLER, *A.* 108, 5). — Das Pikrat des Trimethyläthyliums schmilzt bei ...—268° (LOSSEN).

Jodmethyltriäthyliumjodür $CH_2J.N(C_2H_5)_3J$. — *Bildung.* Aus Methylenjodür und alkoholischem $N(C_2H_5)_3$ bei 100° (LERMONTOW, *B.* 7, 1253). — Quadratische ...In H_2O sehr löslich, daraus durch Aetzkali fällbar. Durch Silbersalze wird nur ...Jodatom ausgewechselt. Auch beim Kochen mit Ag_2O wird nur $CH_2J.N(C_2H_5)_3OH$ gebildet. — $[CH_2J.N(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, in H_2O ziemlich löslich.

Dimethyldiäthyliumjodür $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ$ entsteht sowohl aus Diäthylamin und Jodmethyl, wie aus Dimethylamin und Jodäthyl: I. $2(C_2H_5)_2NH + 2CH_3J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (C_2H_5)_2NH.HJ$; — II. $2(CH_3)_2NH + 2C_2H_5J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (CH_3)_2NH.HJ$. — Vom Platindoppelsalz lösen 100 Theile Wasser bei 15° — 1,025 Theile. ...Pikrat bildet lange, rhombische Nadeln, die bei 285° schmelzen. Das Chlorid zerfällt bei der trocknen Destillation: $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2CH_3N + CH_3Cl$ (MEYER, LECCO, ...180, 177).

Methyldiäthylamin $(C_2H_5)_2CH_3N$. — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation ...$(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl$ oder bequemer von $(C_2H_5)_2(CH_3)_2N(OH)$ (MEYER, LECCO; — LOSSEN, ...Bd. 379).

Trimethyläthyliumjodür $C_2H_5(CH_3)_3NJ$. — *Bildung.* Aus $(CH_3)_3N$ und C_2H_5J. ...$C_2H_5(CH_3)_3NJ_3$. Blauviolette, rhombische Prismen. Schmelzp.: 64°. — $(C_2H_5)(CH_3)_3NJ_5$. ...braune, grünmetallglänzende, quadratische Blättchen; Schmelzp.: 68° (MÜLLER, *A.* 108, 1). Das Pikrat des Trimethyläthyliums schmilzt bei 299—300° (LOSSEN).

Trimethylbromäthyliumbromür $C_5H_{13}Br_2N = C_2H_4Br.N(CH_3)_3Br$. *Bildung.* ...Aethylenbromid und $N(CH_3)_3$ bei 40—50° (HOFMANN, *J.* 1858, 338). — Nadeln; ...leicht löslich in heißem, weniger in kaltem absoluten Alkohol. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatom ausgewechselt. Durch Ag_2O (oder NH_3 — *J.* 1859, 376) ...alles Brom entzogen, und es entsteht die Vinylbase $C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$. — $(C_5H_{13}BrN$...$Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder, in kaltem H_2O schwer löslich. — $(C_2H_4Br.N.(CH_3)_3)J$ (BAEYER, *A.* 140, 312).

Trimethyljodäthyliumjodür $C_2H_4J.N(CH_3)_3J$. — *Bildung.* Aus Bilineurin ...HJ und rothem Phosphor bei 120—150° (BAEYER, *A.* 140, 309). Ebenso, aber ...aus Neurin und HJ (BAEYER, *A.* 142, 324). — Undeutliche Krystalle, schwer ...in kaltem H_2O, leicht in heißem. Durch Silbersalze wird ein Jodatom ausgewechselt. — $[C_2H_4J.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, in H_2O sehr schwer löslich. — Mit Ag_2O entsteht aus dem Jodür Trimethylvinyliumhydrat (= Neurin) $C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$.

Propylamine. 1. Normalpropylamin $C_3H_7.NH_2$. — *Bildung.* Aus Cyanäthyl ...und Salzsäure (MENDIUS, *A.* 121, 133; SIERSCH, *A.* 144, 137). — *Darstellung.* Aus ...saurem Propyl und Kali (SILVA, *Z.* 1869, 638; LINNEMANN, *A.* 161, 44). Siedep.: 49°; ...Gew. = 0,7283 bei 0°; = 0,7186 bei 20°. $C_3H_7NH_2.HCl$ schmilzt bei 155—158°. Von Chromsäure wird das Propylamin zu Propionsäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, ...142, 176). Salpetrige Säure bildet Propylalkohol, Propylen und Isopropylalkohol (aus ...frei werdenden Propylen entstanden) (MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535). — $(C_3H_7.NH_2$...$)_2.PtCl_4$. Große monokline Krystalle.

Nitrosodipropylamin $(C_3H_7)_2N(NO)$ entsteht neben Propylalkohol u. s. w. aus ...saurem Propylamin und Silbernitrit. — Flüssig; Siedep.: 200—205°; spec. Gew. ...bei 14°, in Wasser schwer löslich (SIERSCH).

Tripropylamin $(C_3H_7)_3N$. Bei 144—146° siedende Flüssigkeit (RÖMER, *B.* 6, 1101).

Triäthylpropyliumjodür $C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$. Lange Nadeln (MENDIUS, *A.* 121, 136). ...$[C_3H_7(C_2H_5)_3NCl]_2.PtCl_4$. Dunkelorangerothe Oktaëder.

2. Isopropylamin (SIERSCH, *A.* 148, 263; GAUTIER, *A.* 149, 159) ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — Siedep.: 31,5° ...743 mm; spec. Gew. = 0,690 bei 18°. Salpetrige Säure bildet mit Isopropylamin Isopropylalkohol (SIERSCH; MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535). — $C_3H_7NH_2.HCl$. Sehr zerfließ-

liche Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (G.). — $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, g zende Schüppchen.

Diisopropylamin $(C_3H_7)_2NH$. — Siedep.: 83,5—84° bei 743 mm; spec. (0,722 bei 22° (SIERSCH). — $[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Rothgelbe Tafeln, leicht löslich ir und Alkohol.

Trichlorpropylamin $C_3H_4Cl_3.NH_2$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung v und Salzsäure auf Dinitroallylendichlorid $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). — Unzersetzt s Flüssigkeit. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättern; leicht löslich in Alkoh Platindoppelsalz bildet dicke, rhombische Blättchen; in Wasser und Alkohol leicht löslich (I *A.* 179, 55).

4. Butylamine. Primäre. 1. Normalbutylamin $C_4H_9.NH_2$. — *Bildun* cyansaurem Butyl (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 172; MEYER, *B.* 10, 131). Aus Buty (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 3); aus Nitrobutan mit Sn und HCl (ZÜBLIN, *B.* 10 — Siedep.: 75,5 bei 740 mm; spec. Gew. = 0,7553 bei 0° (L., R.); 0,7401 bei : Z.); 0,7333 bei 26° (L., R.). Reducirt leicht alkalische Kupfer-, Silber- und Queck lösungen (ZÜBLIN). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — $(C_4H_9NH_2.HCl$ Goldgelbe Krystallblätter, schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibutylamin $(C_4H_9)_2NH$. Siedep.: 160° (LIEBEN, ROSSI). — Giebt mit sal Säure normalen und secundären Butylalkohol, neben Normalbutylen (MEYER, *B.* 1 — $[(C_4H_9)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodibutylamin $(C_4H_9)_2.N.NO$. Siedep.: 234—237° (cor.) (MEYER, *B.* 1

Tributylamin $(C_4H_9)_3N$. Siedep.: 211—215° (cor.) bei 740 mm; spec. G 0,791 bei 0°; = 0,7782 bei 20°; = 0,7677 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 115).

Tetrabutyliumjodür $(C_4H_9)_4NJ$. Blättchen (L., R., *A.* 165, 113).

2. Isobutylamin. Siedep.: 65,5° (HUGHES, RÖMER, *B.* 7, 511); spec. Gew. = bei 15° (LINNEMANN, *A.* 162, 23). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — C_4 HCl. Schmelzp.: 160°; 1 Thl. löst sich in 0,75 Thl. Wasser bei 15°

Petinin $C_4H_{11}N$ = Isobutylamin? — *Bildung.* Bei der trocknen Destillat Knochen. — Siedep.: 70,5° (ANDERSON, *A.* 70, 32; 80, 53). Entsteht auch, neben amin, bei der Destillation von Wolle mit Kali (?) (WILLIAMS, *A.* 109, 127).

Diisobutylamin $(C_4H_9)_2NH$. Siedep.: 135—137° (LADENBURG, *B.* 12, 9 Das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — (HCl.AuCl₃. Gelbe, rechtwinklige Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodiisobutylamin $(C_4H_9)_2N(NO)$. Unangenehm riechendes Oel. Siede unzersetzt bei 213—216°. Erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon u Geht beim Behandeln mit Salzsäuregas bei 110° in Diisobutylamin über (LADEN

Triisobutylamin $(C_4H_9)_3N$. Siedep.: 177—180° (REIMER, *B.* 3, 757); 184- spec. Gew. = 0,785 bei 21° (SACHTLEBEN, *B.* 11, 733). Nicht mischbar mit Wass Salze mit HCl, HNO_3 und H_2SO_4 sind schwer krystallisirbar und äufserst löslich. mit Bromisobutyl keine Ammoniumbase, sondern: $(C_4H_9)_3N + C_4H_9Br = (C_4H_9)$ $+ C_4H_8$ (REIMER). — $[(C_4H_9)_3N.HCl]_2.PtCl_4$ Orangerothe Blätter, in heifsem Wasser : löslich. — $(C_4H_9)_3N.HCl.AuCl_3$. Amorpher, hellgelber Niederschlag, in Wasser fast u (S.; vergl. LADENBURG, *B.* 12, 950). — $(C_4H_9)_4N.J$ (?) (S.).

Secundär-Butylamin $C_4H_9.NH_2$. Siedep.: 63° (REYMANN, *B.* 7, 1289; Hei *B.* 7, 512). — $(C_4H_9NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Leicht lösliche goldgelbe Blätter (R.).

Tertiär-Butylamin (Trimethylcarbinamin) $C_4H_9.NH_2$. — *Bildung* cyansaurem Isobutyl und Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 19), neben Isobutylamin MANN, *B.* 7, 513; BRAUNER, *A.* 192, 65). Wird als Nebenprodukt bei der Dar von Trimethylessigsäure (aus Trimethylcarbinoljodür und $HgCy_2$) gewonnen (R *Ж.* 11, 163). — Flüssig. Siedep.: 45,2° (i. D.) bei 760 mm (R.). Spec. Gew. = 0,7 0°; = 0,7054 bei 8°; = 0,6931 bei 15° (R.).

$C_4H_{11}N.HCl$. Ziemlich grofse Tafeln (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich kohol und Wasser. Schmelzp.: 270—280° (B.). — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline B (B.). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Wasser. — $C_4H_{11}N.HJ$. Aeufserst in Alkohol (R.). — $C_4H_{11}N.HNO_3$. Sehr lösliche Prismen (R.). — Das neutrale verliert beim Verdunsten einen Theil der Base und geht in saures Sulfat über.

Ditrimethylcarbinamin $(C_4H_9)_2.NH$. — *Bildung.* Aus Trimethylcarbin und Trimethylcarbinamin, bei höchstens 50°, entsteht das Jodür der secundären Erwärmt man das Gemisch auf 70° oder darüber, so erhält man nur Isobutylen u wasserstoffsaures Trimethylcarbinamin (RUDNEW).

Jodür $(C_4H_9)_2NH.HJ$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird aus der alko- Lösung nicht durch Aether gefällt. Versetzt man es mit Kali, oder wird es mit Wasser so zerfällt es in Trimethylcarbinamin $C_4H_9NH_2$ (und Isobutylen?)

ylamine. Primäre. Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$. — *Bildung.* Bei der trocknen ion der Knochen (ANDERSON, *A.* 105, 335), oder von Leucin (SCHWANERT, *A.*); aus isoamylschwefelsaurem Kalk und alkoholischem Ammoniak bei 250° (BER- , *A.* 87, 372). Durch Destillation von Horn mit Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* 101, Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,7503 bei 18° (WÜRTZ, *A.* 76, 334). Wird von äure zu Isovaleriansäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, *A.* 144, 177). — $C_5H_{11}NH_2$. chuppen (W.); — $(C_5H_{11}NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (W.).

isoamylamin $(C_5H_{11})_2NH$. Siedep.: 178—180°; spec. Gew. = 0,7825 bei 0° (SILVA, , 457); Siedep.: 185—187° (BELL, *B.* 10, 1867); 187° (CUSTER, *B.* 12, 1333). — NH.HCl. Fast unlöslich in kaltem Wasser (HOFMANN, *A.* 79, 21); — $[(C_5H_{11})_2NH.$ Cl_4 (H.; C.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (S.).

iisoamylamin $(C_5H_{11})_3N$. Siedep.: 257° (HOFMANN, *A.* 79, 22); 205° (SILVA, , 458). — $(C_5H_{11})_3N.HCl$. Perlmutterglänzende Krystallmasse (H.). — $[(C_5H_{11})_3.N.$ Cl_4. Rhombische Prismen (S.).

traisoamyliumjodür $(C_5H_{11})_4NJ$ (HOFMANN, *A.* 79, 24). Fettartige Blättchen, öslich in Wasser. Monokline Krystalle (LANG, *J.* 1867, 491). — Die freie Base , bildet aber ein krystallisirtes Hydrat. — $[(C_5H_{11})_4NCl]_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. stallform verschiedener Salze des Tetraisoamyliumhydrates: LANG.

imethylisoamyliumtrijodür $(C_5H_{11})(CH_3)_3NJ_3$. Rhombische Prismen, Schmelzp.: LLER, *A.* 108, 4). — $(C_5H_{11})(CH_3)_3NCl$. Zerfließlich. Das Platindoppelsalz krystafelförmig (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 805).

iäthylisoamyliumjodür $(C_5H_{11})(C_2H_5)_3NJ$ (HOFMANN, *A.* 78, 279). — $2[C_5H_{11}$ $NCl]PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Die freie Base zerfällt bei der Destillation nach ischung $C_5H_{11}(C_2H_5)_3N.OH = (C_5H_{11})(C_2H_5)_2N + C_2H_4 + H_2O$ in Aethylen und thylamylamin $C_5H_{11}(C_2H_5)_2N$. — Diäthylisoamylamin siedet bei 154°. — $(C_2H_5)_2NHCl]PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

thyldiäthylisoamyliumjodür $C_5H_{11}(C_2H_5)_2CH_3NJ$. — *Bildung.* Aus Diä- amylamin und Jodmethyl (HOFMANN, *A.* 78, 283). — $2(C_{10}H_{24}NCl).PtCl_4$. — Die se zerfällt bei der Destillation in Aethylen, Wasser und Methyläthylisoamyl- $C_5H_{11}.C_2H_5.CH_3.N$, welches bei 135° siedet (HOFMANN). — $2(C_8H_{19}N.HCl).PtCl_4$.

rtiär-Amylamin (Dimethyläthylcarbinamin) $(CH_3)_2(C_2H_5).C.NH_2$. — *Bil-* Aus Pseudoamylharnstoff und Kali (WÜRTZ, *Z.* 1867, 38). Entsteht, neben Dime- lessigsäurenitril, bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodür auf Kalium- ilbercyanür (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 60). Bei der Einwirkung von Dimethyl- rbinoljodür auf Silbercyanat und Zerlegen des Cyansäureäthers mit conc. HCl im RUDNEW, *Ж.* 11, 171). — Flüssig. Siedep.: 77,5—78° (i. D.) bei 757,7 mm von Spec. Gew. = 0,7611 bei 0°; = 0,7475 bei 15,5° (R.).
$_{13}N.HCl$. Oktaëder. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether. — $.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.).
t Brom entsteht Bromamylamin $C_5H_{12}BrN$, das sich nur mit Wasserdämpfen tigen lässt (W.). —

tylamylamin (mit tertiären Radikalen). $C_9H_{21}N = C(CH_3)_3.NH(C.[CH_3]_2C_2H_5)$. dung. Trimethylcarbinamin und tertiäres Amyljodür verbinden sich bei längerem in der Kälte zu dem Jodür $C_4H_9.(C_5H_{11})NH.HJ$. Das Jodür ist unbeständig, sich beim Aufbewahren und zerfällt schon beim Auflösen in Wasser, unter Ab- ng von Trimethylcarbinamin (RUDNEW).

spitin $C_5H_{13}N$. — *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (FRITZSCHE, *J.* 1868, — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von irischem Torf, neben Pyridin- CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 358). — Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbares iedep.: 95°. Giebt mit Jodäthyl amorphes $C_5H_{13}N.C_2H_5J$. — Nitrilbase und daher ylpropyl- (oder Isopropyl)-amin (?).

exylamine. a) Normalhexylamin $C_6H_{13}.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Petroleum-) hlorür und Ammoniak. — Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 0,768 bei 17° (PELOUZE, s, *J.* 1863, 527). — $C_6H_{13}NH_2.HCl$. Blättchen. — $2(C_6H_{13}NH_2HCl).PtCl_4$. Schuppen.
hexylamin $(C_6H_{13})_2NH$. — Siedep.: 190—195°. Entsteht neben Hexylamin (P., C.).

Trihexylamin $(C_6H_{13})_3N$. — *Bildung.* Aus Chlorhexyl und NH_3; — Destillation von Oenantholammoniumdisulfit mit Kalk (PETERSEN, *A.* 101, 310; 1C — Siedep.: 260°. — $C_{18}H_{39}N.HCl$. — $2(C_{18}H_{39}NHCl).PtCl_4$. Glänzende Blättchen. - bindet sich mit Jodäthyl zu flüssigem Aethyltrihexyliumjodür $(C_6H_{13})_3C_2H_5N$

b) Isohexylamin $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (ROSSI, *A.* 133, 181). — 2(HCl.)$PtCl_4$. Schuppen.

c) β-Hexylamin $[CH_3.C_4H_8]CH.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Mannit)-Hexyljo Siedep.: 116° (i. D.); spec. Gew. = 0,7638 (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). — $2(C_6H_{15}N$C Leicht lösliche, goldgelbe Blättchen.

d) Methyldiäthylcarbinolamin $(C_2H_5)_2C(CH_3).NH_2$ entsteht aus dem Is $(C_2H_5)_2C.(CH_3).NC$ und Salzsäure. — Siedep.: 108—110° (SCHDANOW, *A.* 185, 12

7. Heptylamine. Normalheptylamin $C_7H_{15}.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Petr Heptylchlorid und NH_3. — Siedep.: 145—147° (SCHORLEMMER, *A.* 127, 318; — CA PELOUZE, *J.* 1863, 528). — $2(C_7H_{17}N.HCl)PtCl_4$. Schuppen.

8. Octylamine. Normaloctylamin $C_8H_{17}.NH_2$. — *Bildung.* Aus Octyljod alkoholischem Ammoniak bei 100° (RENESSE, *A.* 166, 85); aus Nitrooctan mit Ei und Eisessig (EICHLER, *B.* 12, 1885). — Siedep.: 185—187° (E.). Zieht an der L an. — $C_8H_{19}N.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.); — $(C_8H_{19}NHCl$ Gelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dioctylamin $(C_8H_{17})_2NH$. — *Bildung.* Entsteht, neben Octylamin, aus und NH_3 (RENESSE). — $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Schuppen (aus Alkohol).

Secundäroctylamin $C_8H_{17}.NH_2 = (CH_3.C_6H_{13})CH.NH_2$. — *Bildung.* Aus därem Octyljodür (aus Ricinusöl) und NH_3. — Siedep.: 165° (JAHN, *B.* 8, 805; E *A.* 92, 400); BOUIS (*J.* 1855, 526) giebt den Siedepunkt 175°, CAHOURS (*A.* 92, 172—175°. Spec. Gew. = 0,786. — $2(C_8H_{17}NH_2HCl).PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (— $C_8H_{19}NCl.AuCl_3$. Blättchen (B.). — Salze: CAHOURS.

Aus (Petroleum-)Octylchlorür und Ammoniak soll (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 18 dasselbe Octylamin (Siedep.: 168—172°) entstehen.

9. Nonylamin $C_9H_{19}.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Petroleum-)$C_9H_{19}Cl$ und N Siedep.: 190—192° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

10. Tricetylamin $(C_{16}H_{33})_3N$. — *Bildung.* Aus $C_{16}H_{33}J$ und NH_3. — Schmelzp.: 39° (FRIDAU, *A.* 83, 25). — $2(C_{48}H_{100}NCl)PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

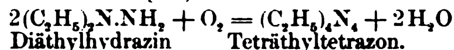
11. Dimyricylamin $(C_{30}H_{61})_2NH$. Krystallinisch; Schmelzp.: 78° (PIEVERLI 183, 351).

XII. Hydrazine.



$$C_nH_{2n+4}N_2 = C_nH_{2n+1}NH.NH_2.$$

Die Hydrazine entstehen bei der Reduktion der Nitrosoamine mit Zinksta Essigsäure, in alkoholischer Lösung (FISCHER, *A.* 199, 281). $(CH_3)_2N(NO = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O$. — Es sind leicht flüchtige Oele, die sich leicht in Was Alkohol lösen. Sie verbinden sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure, do die einfach-sauren Salze beständiger. — Die Hydrazine werden durch HgO u. s. v oxydirt; sie sind im Allgemeinen beständiger als die Hydrazine der aromatischen Die primären Hydrazine verhalten sich gegen Alkoholjodüre, Säurechloride, zus gesetzte Aether u. s. w., wie primäre Alkoholbasen. Von salpetriger Säure wer zerstört. Die secundären Hydrazine reduciren FEHLING'sche Lösung nur be wärmen, unter Gasentwickelung. Schüttelt man ihre wässrigen Lösungen mit E wird ihnen direkt Wasserstoff entzogen, und es entstehen condensirte Stickstoffk



$$2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O_2 = (C_2H_5)_4N_4 + 2H_2O$$

Diäthylhydrazin Tetrāthyltetrazon.

Das (unsymmetrische) Diäthylhydrazin verhält sich gegen C_2H_5J w tertiäre Base; es liefert damit ein nicht durch KHO, sondern nur durch Ag_2O zerl Jodür $(C_2H_5)_3N(NH_2.J)$.

1. Dimethylhydrazin $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2.N.NH_2$. Leicht flüchtiges Oel von am kalischem Geruch. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Halo sind unzersetzt flüchtig (FISCHER, *B.* 8, 1587). Das salzsaure Salz ist in Alkoho löslich. — $(C_2H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

2. Aethylhydrazin $C_2H_8N_2 = C_2H_5NH.NH_2$. *Darstellung.* Man reducirt Nitrosodiäthylharnstoff $NC_2H_5H.CO.N(NO)C_2H_5$ mit Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinharnstoff $NC_2H_5H.CO.N(NH_2)C_2H_5$, indem je 30 g des Nitrosoharnstoffes in 180 g Alkohol gelöst und mit 120—150 g Zinkstaub gegeben werden. Die stets auf 8—12° gehaltene Flüssigkeit wird allmählich mit 60—70 g Eisessig und dann mit kohlensäurefreier, höchst conc. Natronlauge in grossem Ueberschuss versetzt. Die entstandene alkoholische Schicht wird abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdampft den Aether und digerirt den Rückstand mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein Gemenge von salzsaurem Diäthylharnstoff und salzsaurem Aethylhydrazinharnstoff, das man mit dem 3—4fachen Volumen rauchender Salzsäure 10—15 Stunden lang kocht. Dann kühlt man die Lösung mit Eis ab und leitet Salzsäuregas ein, wodurch nur salzsaures Aethylhydrazin gefällt wird. Man zerlegt dasselbe durch höchst conc. Kalilauge und festes Aetzkali, entwässert die Base über Kalistücke und destillirt über Baryumoxyd (FISCHER, *A.* 199, 287).

Aetherisch, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Siedep.: 99,5° bei 709 mm. Äusserst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bildet an feuchter Luft dicke, weiſse Nebel. Stark ätzend; zerstört rasch Kork und Kautschuk. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte; ebenso Ag_2O und HgO. Wird von Bromwasser unter Stickstoffentwickelung zerstört. Fällt Metalloxyde. Giebt mit Chloroform und Kali Isonitrilreaktion. Wird von salpetriger Säure unter Entwickelung von Stickstoff und anderer Gase zersetzt. Liefert mit Jodäthyl ein Gemenge verschiedener Basen. Erzeugt mit Säurechloriden amidartige Derivate. Verbindet sich heftig mit Aldehyden unter Wasserabspaltung. Verbindet sich mit Diazobenzolsalzen zu Salzen des unbeständigen Diazobenzoläthylazids $C_6H_5N_2.N_2H_4(C_2H_5)$. — $C_2H_8N_2.2HCl$. Feine, weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hinterlässt bei 110° das einfach-saure Salz $C_2H_8N_2.HCl$ als hornartige, amorphe, zerfließliche Masse. — Das Sulfat krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Blättern; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Oxalyldiäthylhydrazin $C_6H_{14}N_4O_2 = C_2O_2(C_2H_6.N_2H_2)_2$. — *Bildung.* Aus Oxaläther und einer conc. wässrigen Aethylhydrazinlösung in der Kälte (FISCHER, *A.* 199, 3..). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in heiſsem Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und festen Alkalien, aber sehr wenig in NH_3. Wird in alkalischer Lösung von CuO, Ag_2O und HgO unter Gasentwickelung zerstört.

Oxalyldiäthylnitrosohydrazin $C_6H_{12}N_6O_4 = C_2O_2(C_2H_5.N_2H.NO)_2$. — *Bildung.* Scheidet sich auf Zusatz von $NaNO_2$ zu der nicht zu verdünnten schwefelsauren Lösung von Oxalyldiäthylhydrazin ab (FISCHER). — Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei ...—145° unter Zersetzung. Leicht löslich in heiſsem Wasser. Unlöslich in verdünnten Säuren, unzersetzt löslich in Alkalien und NH_3. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

Aethylhydrazinsulfonsäure $(C_2H_5)N_2H_2(SO_3H)$. — *Darstellung.* Man versetzt je 2 g fein gepulvertes Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ allmählich mit 1 g wasserfreiem Hydrazin und erhitzt zum Schluss die Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 80—100°. Nach dem Erkalten wird die Masse mit 15 g Wasser und 5 g $KHCO_3$ versetzt, erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört, und dann im Vacuum bei 60—70° verdunstet. Aus dem Rückstand wird durch Kochen mit Alkohol das Kaliumsalz ausgezogen (FISCHER, *A.* 199, 300):

$$2C_2H_5N_2H_3 + K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + C_2H_5N_2H_2SO_3H.C_2H_8N_2.$$

$$C_2H_5N_2H_2SO_3H.C_2H_8N_2 + KHCO_3 = C_2H_8N_2H_2 + C_2H_5N_2H_2SO_3K + H_2O + CO_2.$$

$KC_2H_5N_2SO_3$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit starken Säuren glatt in H_2SO_4 und Aethylhydrazin. Wird von Oxydationsmitteln schon in der Kälte in diazoäthansulfonsaures Kalium übergeführt.

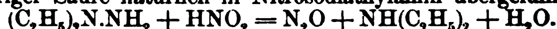
Diazoäthansulfonsäure $C_2H_5N:NSO_3H$. — *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Versetzen einer conc. wässrigen Lösung von äthylhydrazinsulfonsaurem Kalium mit gelbem Quecksilberoxyd (FISCHER).

$KC_2H_5N_2SO_3$. In Wasser leicht löslich; wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in ...n Blättchen oder Nadeln gefällt. Verpufft heftig beim Erhitzen. Entwickelt beim Kochen mit Säuren Stickstoff und SO_2. Wird von Zinkstaub und Essigsäure glatt in äthylhydrazinsulfonsaures Salz übergeführt.

3. Diäthylhydrazin $C_4H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N.NH_2$. *Darstellung.* 30 g Nitrosodiäthylamin werden in 300 g Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g Essigsäure (von 50%) versetzt. Man hält die Temperatur auf 20—30°, und nur zuletzt auf 40—50°. Die Flüssigkeit wird durch HCl geklärt, heiſs colirt, mit Natron übersättigt und destillirt. Das Destillat sättigt man an HCl und entfernt den Salmiak durch Krystallisation. Aus der Mutterlauge

wird durch festes Kali Diäthylhydrazin, gemengt mit Diäthylamin, gefällt. Man bindet bei Basen an Cyansäure und erhält beim Verdunsten zunächst **Diäthylhydrazinharnstoff**, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Je 4 g des Harnstoffes werden 10—Stunden lang mit 15 g conc. Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wird dunstet, der meiste Salmiak abgeschieden und die Mutterlauge mit festem Kali versetzt (FISCHER, *A.* 199, 308).

Aetherisch, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 96—99°. hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Einsäurige Base. Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur in der Wärme (Unterschied von primären Hydrazinen): $2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O = 2NH(C_2H_5)_2 + N_2 + H_2O$. — Wird von HgO Teträthyltetrazon oxydirt. Versetzt man eine kalte verdünnte Lösung des Sulfates Natriumnitrit, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht Diäthylamin, welches von überschüssiger, salpetriger Säure natürlich in Nitrosodiäthylamin übergeführt wird.



$$(C_2H_5)_2N.NH_2 + HNO_2 = N_2O + NH(C_2H_5)_2 + H_2O.$$

$(C_4H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat etwas schwerer löslich in Wasser als die anderen Salze. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung.

Triäthylazoniumjodür $C_6H_{17}N_2J = (C_2H_5)_3N(NH_2)J$. — *Bildung.* Beim Digeriren von 10 g (rohen) Diäthylhydrazin mit 15 g Jodäthyl. Das Produkt wird mit Aether gewaschen und dann mit conc. Kalilauge gekocht (E. FISCHER, *A.* 199, 316).

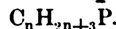
Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Aether und conc. Alkalien. Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalisch reagirende, freie Base abgeschieden. Diese zerfällt bei höherer Temperatur größtentheils in Diäthylhydrazin und Aethylen. — Behandelt man das Jodür längere Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt es in HJ, NH_3 und Triäthylamin.

Teträthylazon $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2N.N:N.N(C_2H_5)_2$. — *Bildung.* Man versetzt eine kalte, wässrige Lösung von Diäthylhydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, *A.* 199, 319).

Lauchartig riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Nicht destillirbar; zersetzt sich bei 135—140° unter Gasentwickelung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verpufft bei raschem Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff und Diäthylamin. Reducirt sofort Silberlösung mit Spiegelbildung. Starke Base; die Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig. Erwärmt man Teträthylazon mit verdünnter Salzsäure auf 70—, so tritt völlige Zerlegung in Aldehyd, Aethylamin, Diäthylamin und Stickstoff ein. $C_8H_{20}N_4 + H_2O = C_2H_4O + C_2H_5.NH_2 + (C_2H_5)_2NH + N_2$. — Bildet mit Jod eine explosive Verbindung.

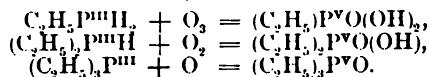
$C_8H_{20}N_4.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $(C_8H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, Prismen. Löslich in Wasser. Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen genau die Hälfte des Stickstoffs; gleichzeitig entstehen Aldehyd und Diäthylamin.

XIII. Phosphine.



$$C_nH_{2n+3}P.$$

Die **Phosphine** entsprechen, ihrer **Constitution** nach, den Alkoholbasen. Auch hier können ein, zwei oder drei Atome H im PH_3 durch Alkoholradikale vertreten werden. In ihren **Eigenschaften** sind sie aber von Letzteren um ebenso verschieden, wie Phosphor vom Stickstoff. Die Phosphine sind flüchtige Flüssigkeiten, welche sich mit Säuren verbinden, aber auch negative Elemente begierig aufnehmen. Ihre Affinität zum Sauerstoff ist so groß, dass einige von ihnen sich an der Luft entzünden. Die Phosphine bilden dadurch den natürlichen Uebergang von den Alkoholbasen zu den Arsenalkylen. Wie Letztere sind sie in Wasser unlöslich und werden (durch rauchende Salpetersäure) in gleicher Weise oxydirt. Ein **primäres** Phosphin RPH_2, den Amidbasen entsprechend, giebt hierbei eine **zweibasische** Säure, ein **secundäres** Phosphin R_2PH eine **einbasische** Säure und ein **tertiäres** Phosphin R_3P — ein indifferentes **Oxyd**. Oxyde R_3SbO verbinden sich mit Säuren):

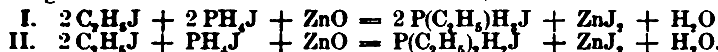


$$C_2H_5P^{III}H_2 + O_3 = (C_2H_5)P^{V}O(OH)_2,$$
$$(C_2H_5)_2P^{III}H + O_2 = (C_2H_5)_2P^{V}O(OH),$$
$$(C_2H_5)_3P^{III} + O = (C_2H_5)_3P^{V}O.$$

Die primären, secundären und tertiären Phosphine verbinden sich zwar mit Säuren, Salze sind aber meist sehr unbeständig und werden schon durch Wasser zerlegt.

er der Phosphoniumbasen sind beständig.) Die tertiären Phosphine verbinden sich mit CS_2 zu krystallisirten Verbindungen: $P(C_2H_5)_3.CS_2$ u. s. w.

e **Phosphine** werden durch Erhitzen von Alkyljodüren mit Jodphosphonium $PH_4.HJ$ nkoxyd auf 150° dargestellt. Die Reaktionen verlaufen proportional den angen Mengen:



$$\text{I.}\quad 2\,C_2H_5J + 2\,PH_4J + ZnO = 2\,P(C_2H_5)H_3J + ZnJ_2 + H_2O$$



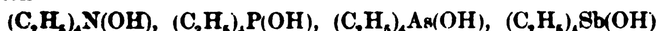
$$\text{II.}\quad 2\,C_2H_5J + PH_4J + ZnO = P(C_2H_5)_2H_2J + ZnJ_2 + H_2O.$$

stehen also nur primäre und secundäre Phosphine. Uebergießt man das Proit Wasser, so wird nur das Salz der primären Base zerlegt und das freie Aethylin gewonnen. Zum Rückstande giebt man Natronlauge und erhält nun auch die ire Base. Die tertiären Phosphine gewinnt man aus Chlorphosphor und Zink-



$$2\,PCl_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,P(C_2H_5)_3 + 3\,ZnCl_2.$$

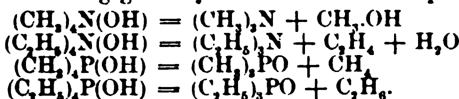
en verbinden sich direkt mit Alkyljodüren zu Jodüren von Phosphoniumbasen PJ, welche in jeder Hinsicht den Jodüren der Ammoniumbasen entsprechen. Wie nur von Silberoxyd zerlegt werden, geben auch die Jodüre der Phosphoniumei gleicher Behandlung stark caustische, in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige , dem Aetzkali durchaus vergleichbar. Da nun auch die analogen Arsen- und nverbindungen ein ganz übereinstimmendes Verhalten zeigen, so sieht man, dass Körpern



$$(C_2H_5)_4N(OH),\ (C_2H_5)_4P(OH),\ (C_2H_5)_4As(OH),\ (C_2H_5)_4Sb(OH)$$

häufung von vier Alkoholradikalen die specifischen Unterschiede der Elemente ff, Phosphor, Arsen und Antimon völlig verwischt hat.

der Zersetzung der Phosphoniumbasen durch trockne Destillation macht sich Gegenwart des Phosphors geltend. Die Ammoniumbasen liefern hierbei Nitrilie Phosphoniumbasen hingegen Oxyde des tertiären Phosphins:



$$(CH_3)_4N(OH) = (CH_3)_3N + CH_3.OH$$
$$(C_2H_5)_4N(OH) = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$$
$$(CH_3)_4P(OH) = (CH_3)_3PO + CH_4$$
$$(C_2H_5)_4P(OH) = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

Methylreihe ist außerdem eine dem Kakodyl entsprechende Verbindung $P(CH_3)_2$

thylphosphin $CH_3.PH_2$ (HOFMANN, *B.* 4, 605). — Wird auch gebildet beim Eron Chloroform mit PH_4J und ZnO (HOFMANN, *B.* 6, 302). — Heftig riechendes rd bei 0° und $1^2/_4$ Atmosphäre Druck flüssig. Siedep.: — 14° bei 758,5 mm. Bildet Luft Dämpfe und entzündet sich, wenn es dadei gelinde erwärmt wird. 1 Vol. löst bei 0° 70 Vol. Methylphosphin. Wird von conc. Salzsäure und noch leichter c. Jodwasserstoff verschluckt. Es entstehen krystallisirte Salze $CH_3PH_2.HJ$ u. a., schon durch Wasser gespalten werden. — $CH_3PH_2.HCl$. Vierseitige Blättchen, mit mpfen flüchtig. — $CH_3PH_2.HJ$. Blättchen.

thylphosphinsäure $CH_3PO(OH)_2$ (H., *B.* 5. 106). — *Darstellung.* Man leitet sphin in rauchende Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade.

Wasser leicht lösliche Krystalle, Schmelzp.: 105°; verflüchtigt sich zum Theil zt. Sehr beständig: Königswasser ist ohne Wirkung auf die Säure. (Unterschied isomeren Methylphosphorigen Säure.) Die neutralen Salze reagiren alkalisch, die Salze sauer.

$(CH_3PO_3)_2$, leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln ge- $Pb.CH_3.PO_3$, Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2\bar{A}$, amorpher Niederschlag.

orphosphor PCl_5 wirkt lebhaft auf die Säure und erzeugt das Chlorid $CH_3.POCl_2$. ist krystallinisch, schmilzt bei 32° und siedet bei 163°. Von Wasser wird es nsartig in HCl und Methylphosphinsäure zersetzt (*B.* 6, 306).

methylphosphin $(CH_3)_2PH$. — Bei 25° siedende Flüssigkeit; entzündet sich soder Luft (H., *B.* 4, 610).

chende Salpetersäure oxydirt das salzsaure Salz zu Dimethylphosphinsäure (sOH) (H., *B.* 5, 109). — Paraffinartige Krystallmasse, in Wasser sehr leicht Schmelzp.: 76°, unzersetzt flüchtig. Einbasische Säure. — $(CH_3)_2PO_2Ag$, in Wasser nicht lösliche Nadeln.

rphosphor erzeugt mit der Säure das Chlorid $(CH_3)_2POCl$, Krystalle, die bei elzen und bei 204° sieden. Von Wasser wird das Chlorid weniger heftig zerlegt der Methylphosphinsäure (H., *B.* 6, 307).

Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$ (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 29). — *B*
Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Jodphosphonium auf 140°: $3CS_2$ +
= $(CH_3)_3PHJ + 3H_2S + 3PSJ$ (?) (DRECHSEL, *J. pr.* (2) 10, 180). — *Darstell*
PCl_3 und $Zn(CH_3)_2$. — Unerträglich riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich.
40—42°. — $(CH_3)_3PO$, zerfliefsliche Krystalle. — $[(CH_3)_3PHCl]_2.PtCl_4$, undeutlich krys
Niederschlag. — $(CH_3)_3PS$, vierseitige Prismen, Schmelzp.: 105°. — $(CH_3)_3PSe$, Schmel
— $2(CH_3)_3P.PtCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 662).

Tetramethylphosphoniumjodür $(CH_3)_4PJ$. — *Bildung.* Aus $(CH_3)_3P$ un
(HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 31); durch Erhitzen von 1 Mol. PH_4J mit 3 Mo
geist auf 180° neben $(CH_3)_3P$ (HOFMANN, *B.* 4, 208). — Glänzende Krystalle
mit Ag_2O das stark caustische Tetramethylphosphoniumhydrat $(CH_3)_4P(O$
ches sich bei der Destillation zersetzt in $(CH_3)_3PO$ und CH_4. — $[(CH_3)_4P.C$
Oktaëder, unlöslich in Wasser. — $(CH_3)_4PCl.AuCl_3$.

Dimethylphosphor $(CH_3)_2P$ entsteht, neben Trimethylphosphin, beim Uel
von Chlormethyl über erhitztes Phosphorcalcium (THÉNARD) oder aus Phospho
und Jodmethyl (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 4). — Uebelriechende Flüssigkeit;
250°. Unlöslich in Wasser, entzündet sich an der Luft. Durch Oxydation gel
eine Säure über. Mit Salzsäure tritt zunächst Verbindung und dann Zersetzu
$10(CH_3)_2P + 6HCl = 6(CH_3)_3P.HCl + (CH_3)_2P_4$ (gelbes Pulver).

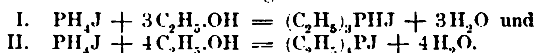
2. Aethylphosphin $(C_2H_5).PH_2$ (HOFMANN, *B.* 4, 432). Entsteht auch aus A
bromid, PH_4J und ZnO (HOFMANN, *B.* 6, 302). — Siedep.: 25°; reagirt nicht auf P
farben, bleicht den Kork wie Chlor. Wird durch Chlor, Brom oder rauchende S
säure entzündet. — $(C_2H_5)PH_2.HJ$, vierseitige Tafeln, wird durch Wasser völlig zerse
Alkohol bewirkt theilweise Zersetzung.

Aethylphosphinsäure $C_2H_5PO(OH)_2$. — In Wasser äufserst lösliche K
die bei 44° schmelzen und unzersetzt sieden (H., *B.* 5, 110). — $C_2H_5PO_3Ag_2$, gelb
liches Pulver.

Diäthylphosphin $(C_2H_5)_2PH$ (H., *B.* 4, 433). Penetrant (aber anders als
phosphin) riechende Flüssigkeit; Siedep.: 85°; leichter als Wasser. Zieht begierig
stoff an, so dass Entzündung eintreten kann. Seine Verbindung mit Säuren kryst
schwierig. Verbindet sich direkt mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff zu
Verbindungen.

Diäthylphosphinsäure $(C_2H_5)_2PO(OH)$ ist flüssig (H., *B.* 5, 110). — A
PO_2, feine Nadeln.

Triäthylphosphin. — *Bildung.* Aus Phosphornatrium und Jodäthyl (B
1855, 590); beim Erhitzen von Phosphor, Jodäthyl und Zink auf 160° (HOFMANN,
1, 4); 1. $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_3P.HJ]ZnJ_2 + 2C_2H_4 + 2ZnJ_2$ und 2.
$+ P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_4PJ].ZnJ_2 + 2ZnJ_2$; aus PCl_3 und $Zn(C_2H_5)_2$ (CAHOUR
MANN, *A.* 104, 1; *Spl.* 1, 2). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. PH_4J und 3 Mol.
8 Stunden lang auf 180°. Die Reaktion erfolgt ausschliefslich nach den Gleichungen:



I. $PH_4J + 3C_2H_5.OH = (C_2H_5)_3PHJ + 3H_2O$ und
II. $PH_4J + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_4PJ + 4H_2O$.

Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst und durch Aetzkali Triäthylphosphin abg
(HOFMANN, *B.* 4, 207). — Betäubend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.
127,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,812 bei 15,5°. Entzündet sich im Chlorgase
weilen auch im Sauerstoff. Verbindet sich direkt mit O, S, Se und mit Säur
Salze sind meist zerfliefslich. — $[(C_2H_5)_3PHCl]_2PtCl_4$. — $2[(C_2H_5)_3P.HJ].ZnJ_2$ entste
$2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$ beim Erhitzen von Jodäthyl und Phosphorzink auf 180° (CAHOURS,
331; DRECHSEL, FINKELSTEIN, *B.* 4, 352). — Krystalle.

Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung entstehen zwei
Verbindungen $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$, die durch Aether getrennt werden können.
bleibt ein weifser Körper, während aus dem Aether gelbe Prismen kryst
Durch Erhitzen mit Alkohol auf 100° geht der gelbe Körper in den weifsen über
wenn man eine ätherische Lösung des gelben Körpers mit $(C_2H_5)_3P$ versetzt. D
Körper ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 150°. Wird er mit Wasser und
gekocht, so entsteht die Verbindung $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2$, welche aber leicht Triät
phin verliert und in den weifsen Körper $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$ übergeht. Beide
verbinden sich direkt mit 2 Atomen Brom oder Jod. — $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$ (C.
GAL, *Z.* 1870, 350, 437).

Triäthylphosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$. — *Bildung.* Bei der Oxydation des
phosphins an der Luft durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd; aus Aethylpho

orid $Cl_2P(OC_2H_5)$ und Zinkäthyl (WICHELHAUS, *B.* 1, 80). — *Darstellung.* Man Thl. weifsen Phosphor mit 13 Thl. C_2H_5J 24 Stunden lang auf 180° und kocht dann reninhalt so lange mit Alkohol (97 %), bis die Flüssigkeit farblos ist. Nun wird der abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thl. Aetzkali aus einer kupfernen Retorte destil-AFTS, SILVA, *Z.* 1871, 359). CARIUS, (*A.* 137, 119) giebt die (unwahrscheinlichen) gen: $2P + 4C_2H_5J = (C_2H_5)_4PJ.PJ_3$ und $(C_2H_5)_4PJ.PJ_3 + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6 + PH_3O_3 + 4C_2H_5J$.
e Nadeln, Schmelzp.: 52,9° (PEBAL, *A.* 120, 194); Siedep.: 242,9° (CRAFTS, SILVA). er und Alkohol in jedem Verhältniss löslich; scheidet sich daraus beim Ver- zunächst flüssig aus. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen nur sehr wenig. ständig: Cl, Br, H_2S, Na sind ohne Wirkung.

$_2H_5)_3PO.ZnJ_2$, monokline Krystalle, Schmelzp.: 99° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 11). PO.$CuSO_4$, grüne, vierseitige Prismen (PEBAL). — $(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2$, äufserst ibe Krystallnadeln, welche beim Ueberleiten von trocknem Chlorwasserstoff über geschmol-iäthylphosphinoxyd entstehen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 19). Nach CRAFTS, SILVA (*l. c.*) hierbei die bei 127,5° schmelzende Verbindung $(C_2H_5)_3PO.HCl$. — $3(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3$ l_4, orangerothe, monokline, sechsseitige Tafeln. Entsteht aus $(C_2H_5)_3PO$ und einer Lö- $PtCl_4$ in absolutem Alkohol (HOFMANN). — $(C_2H_5)_3PS$, hexagonale Prismen, Schmelzp.: $(C_2H_5)_3PSe$, bei 112° schmelzende Krystalle.

räthylphosphoniumjodür $(C_2H_5)_4PJ$. — *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_3P$ und C_2H_5J; sphorzink und Jodäthyl oder $PH_3.HJ$ und Alkohol (s. Triäthylphosphin). — In sehr lösliche Krystalle, die durch Kalilauge nicht verändert werden (HOFMANN, s, *A.* 104, 15). — Mit Silberoxyd erhält man daraus die freie Phosphonium- $_2H_5)_4P(OH)$, eine zerfliefsliche, stark kaustische Krystallmasse, dem Aetzkali gleich. e zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd. Ihre nd sehr zerfliefslich. — $2(C_2H_5)_4PCl.ZnCl_2$. *Bildung.* Aus $POCl_3$ und Zinkäthyl Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. — $(C_2H_5)_4PCl.AuCl_3$ (H., C.). — J_3, braune Blätter. Schmelzp.: 66—67° (JÖRGENSEN, J. 1871, 770); — $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$; — $(C_2H_5)_4PJ.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2], 6, 82).

loräthyltriäthylphosphoniumchlorür $C_2H_4Cl.P(C_2H_5)_3Cl$. — *Bildung.* Vereinigung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Aethylenchlorid in der Kälte NN, *A. Spl.* 1, 276). — Nadeln. Durch Silberoxyd entsteht daraus die Oxyäthyl- $H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$. — $[C_2H_4Cl.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

omäthyltriäthylphosphoniumbromür $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$. — *Darstellung.* $_2H_5)_3$ und überschüssigem Aethylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A.* 54). — Rhombendodekaëder. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. — Silbersalze n. in der Kälte, der Verbindung nur ein Bromatom; mit Silberoxyd entsteht fort die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH)P(C_2H_5)_3.OH$. Erhitzt man das Bromid mit rtat und Wasser auf 100°, so bildet sich das Acetat der Vinylbase $C_2H_3.P(C_2H_5)_3$. — Von Zink und Schwefelsäure wird das Bromid in Tetrăthylphosphoniumbromür Br übergeführt. — Das Bromid $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ kann mit alkoholischem ne Zersetzung gekocht werden; durch ammoniakalische Silberlösung werden ihm cht beide Bromatome entzogen. — Es verbindet sich mit $P(C_2H_5)_3$, $As(C_2H_5)_3$, . zu Bromüren zweisäuriger Basen $P_2(C_2H_5)_6Br_2$ .... — Die freie Base C_2H_4Br. .OH gewinnt man durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt. Sie ist unbeständig delt sich rasch in die Oxyäthylbase um.

$_4Br.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$, hellorangegelbe, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich Wasser, leicht in heifsem. — $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3$, schwer löslich in Wasser. — $P(C_2H_5)_3J$, Schuppen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Sulfat bildet in Wasser iche Nadeln.

nischte Phosphorbasen. Methyltriäthylphosphoniumjodür $(CH_3)(C_2H_5)_3PJ$. *ung.* Aus $P(C_2H_5)_3$ und CH_3J (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 26). Krystalle. $H_{18}Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder; unlöslich in Alkohol.

lormethyltriäthylphosphoniumchlorür $CH_2Cl.P(C_2H_5)_3Cl$. — *Bildung.* . neben $P_2CH_2(C_2H_5)_6.Cl_2$, aus Methylenchlorid CH_2Cl_2 und $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, 487); beim Zerlegen der Verbindung von $P(C_2H_5)_3$ und CCl_4 mit Wasser (H.) $_2ClP(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

lmethyltriäthylphosphoniumjodür $CH_2J.P(C_2H_5)_3J$. — *Bildung.* Aus nd $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 341). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Durch Silbersalze und selbst durch Silberoxyd wird nur ein Jodatom eliminirt. ldung von $CH_2J.P(C_2H_5)_3.OH$ etc. — $2(CH_2J.P(C_2H_5)_3Cl).PtCl_4$. Schwer lösliche

Trimethyläthylphosphoniumjodür $(CH_3)_3(C_2H_5)PJ$. **Krystalle (CAHOURS, H**MANN, *A.* 104, 33). — $2PC_5H_{14}Cl.PtCl_4$, Oktaëder.

3. Isopropylphosphine (HOFMANN, *B.* 6, 294). Isopropylphosphin $C_3H_7PH_2$. Siedep.: 41°. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Isopropylphosphinsäure $C_3H_7PH_2O_3$. — Paraffinartige Masse. Schmelzp.: bis 70°. Löslich in Wasser (H, *B.* 6, 304).

Diisopropylphosphin $(C_3H_7)_2PH$. Siedep.: 118°. — Die Diisopropylphosph säure $(C_3H_7)_2PO(OH)$ ist ölig, in Wasser unlöslich.

Triisopropylphosphin $(C_3H_7)_3P$. Flüssig. — $(C_3H_7)_3P.HJ$. Schöne Krystalle; äu löslich in Wasser.

Tetraisopropylphosphoniumjodür $(C_3H_7)_4PJ$. Würfel und Oktaëder.

Methylisopropylphosphin $(CH_3)(C_3H_7)PH$. — *Bildung.* Aus $C_3H_7PH_2$ u CH_3J (H., *B.* 6, 299). — Siedep.: 78—80°.

4. Isobutylphosphine (HOFMANN, *B.* 6, 296). — Isobutylphosphin C_4H_9PH Siedep.: 85°.

Isobutylphosphinsäure $C_4H_9PH_2O_3$ (H., *B.* 6, 304). Paraffinartig. Schmelzp.: 10 — $Ag_2.C_4H_9PO_3$. Amorpher Niederschlag.

Diisobutylphosphin $(C_4H_9)_2PH$. Siedep.: 153°.

Diisobutylphosphinsäure $(C_4H_9)_2PO(OH)$ ist ein Oel; ihr Silbersalz ist amor

Triisobutylphosphin $(C_4H_9)_3P$. Siedep.: 215°.

Tetraisobutylphosphoniumjodür $(C_4H_9)_4PJ$. Krystallinisch.

Isopropylisobutylphosphin $(C_3H_7)(C_4H_9)PH$. — *Bildung.* Aus $C_3H_7.PH_2$ u C_4H_9J (H., *B.* 6, 300). Siedep.: 139—140°.

Aethylisopropylisobutylphosphin $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)P$. Siedep.: 190°. — $C_9H_{21}P.HJ$. Krystalle.

Methyltriisobutylphosphoniumjodür $(CH_3)(C_4H_9)_3PJ$. Krystalle (H., *B.* 6, 30

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodür $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H$ PJ. Krystalle.

5. Isoamylphosphine (HOFMANN, *B.* 6, 297). — Isoamylphosphin $C_5H_{11}PH$ Siedep.: 106—107°.

Isoamylphosphinsäure $C_5H_{11}.PH_2O_3$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 10 Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $Ag_2C_5H_{11}PO_3$. Amorph (H., *B.* 6, 30

Diisoamylphosphin $(C_5H_{11})_2PH$. Siedep.: 210—215°. $(C_5H_{11})_2PH.HJ$.

Diisoamylphosphinsäure $(C_5H_{11})_2PO(OH)$ ist ölig.

Triisoamylphosphin $(C_5H_{11})_3P$. Siedep.: 300°.

Triisoamylphosphinoxyd $(C_5H_{11})_3PO$. Krystallinisch. Schmelzp.: 60—65°.

Tetraisoamylphosphoniumjodür $(C_5H_{11})_4PJ$. Krystallinisch.

Trimethylisoamylphosphoniumjodür $(CH_3)_3(C_5H_{11})PJ$. Nadeln (aus absolut Alkohol) (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 34). — $2(C_8H_{20}PCl).PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, löslich in Wasser.

Triäthylisoamylphosphoniumjodür $(C_2H_5)_3(C_5H_{11})PJ$. Krystalle (C., H.). $2(C_{11}H_{26}PCl).PtCl_4$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

6. Normaloctylphosphin $C_8H_{17}.PH_2$ (MÖSLINGER, *A.* 185, 65). — *Bildung.* A (Heracleumöl-) Octyljodür, PH_4J und ZnO bei 170°. — Siedep.: 184—187°; spec. Gew. 0,8209 bei 17°. — $C_8H_{19}P.HJ$. Krystallinisch, löslich in Aether.

XIV. Sulfonsäuren der Alkohole

$OH.C_nH_{2n}(SO_3H)$.

Die Alkohole verbinden sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu sehr beständi Sulfonsäuren. $CH_3.CH_2.OH + SO_3 = CH_2(SO_2.OH).CH_2.OH$. Die Salze dieser Sä sind ebenfalls sehr beständig und zersetzen sich erst in hoher Temperatur. Diese Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Aether zweiatomiger Al hole (Glykole):  $\frac{CH_2}{CH_2}>O + KHSO_3 = CH_2(SO_3K).CH_2.OH$; — $CH_2Cl.CH_2.OH + K_2S$ $= CH_2(SO_3K).CH_2.OH + KCl$ und durch Oxydation der halbgeschwefelten Gly $CH_2(OH).CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH).CH_2(SO_3H)$.

Durch weiteres Behandeln mit SO_3 kann man noch ein ferneres Molekül SO_3 an die Alkohol-sulfonsäuren anlagern $C_2H_4(OH)(SO_3H) + SO_3 = C_2H_3(OH)(SO_3H)_2$.

In der Methylreihe sind sogar Sulfonsäuren von Mercaptanen bekannt. Dieselben entstehen natürlich nicht bei der Einwirkung von SO_3 auf Mercaptane (s. d.)

1. **Oxymethansulfonsäure** $CH_2(OH)(SO_3H)$ (MÜLLER, *B.* 6, 1031). — *Bildung.* Aus Holzgeist und rauchender Schwefelsäure. — Die freie Säure krystallisirt und ist sehr beständig. Das Kalisalz krystallisirt wasserfrei in rhombischen Krystallen.

Eine damit isomere Säure entsteht nach JAZUKOWITSCH (*Z.* 1871, 235) beim Erhitzen von trichlormethylsulfonsaurem Kali mit Kalilösung auf 120°: $3CCl_3SO_3K + 16KHO = CH_2SO_4K_2 + 9KCl + 2K_2CO_3 + 2K_2SO_4 + 7H_2O$. — Das Kalisalz $CH_2SO_4K_2$ ist in Wasser sehr schwer löslich. Es krystallisirt in Krusten, reagirt neutral und giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag von $BaSO_4$. Die freie Säure existirt nicht, sie zerfällt in CO, H_2SO_4 ... — (Theoretisch kann es keine mit der Oxymethansulfonsäure isomere Säure geben.)

Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf Holzgeist ein. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine Säure $CH(SO_3H)_2(O.SO_3H)$, die aber schon beim Kochen mit Wasser zerfällt in H_2SO_4 und

Oxymethandisulfonsäure $CH(OH)(SO_3H)_2$. Die Säure ist zweibasisch und sehr beständig. — $CH_2S_2O_7K_2$. Nadeln. Das Baryumsalz wird aus dem Kalisalz durch Fällen mit $BaCl_2$ erhalten (MÜLLER).

Oxymethantrisulfonsäure $C(OH)(SO_3H)_3$ (ALBRECHT, *A.* 161, 139). — *Bildung.* Versetzt man eine Lösung von methylmercaptantrisulfonsaurem Kali mit Brom, so krystallisirt das Kalisalz der Oxymethantrisulfonsäure $C(OH)(SO_3K)_3 + H_2O$ in Nadeln aus. $C(SH)(SO_3K)_3 + 8Br + 5H_2O = C(OH)(SO_3K)_3 + 8HBr + H_2SO_4$. Das Kalisalz löst sich bei 21° in 81 Thle. Wasser. Aus seiner heißen Lösung wird durch $BaCl_2$ das Barytsalz $[C(OH)(SO_3)_3]_2Ba_3.8H_2O$, in Blättchen gefällt. Die freie Säure ist eine äußerst zerfließliche Krystallmasse. Sie giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion.

$(NH_4)_3.C(OH)(SO_3)_3$. Dünne Tafeln. — $2Hg_3(CHS_3O_{10})_2.3HgO + 15H_2O$. — $2Pb_3\bar{A}_2.Pb(C_2H_3O_2)_2 + 8H_2O$. — $4K_3.CHS_3O_{10}.Pb(CS_3O_{10}.K_3)_2 + 6H_2O$. Würfel. — $Ag_3.CHS_3O_{10} + H_2O$. Nadeln; äußerst leicht löslich in heißem Wasser.

Methylmercaptantrisulfonsäure $C(SH)(SO_3H)_3$. — *Bildung.* Beim anhaltenden Kochen von CS_2 mit einer Lösung von Kaliumsulfit: $CS_2 + 3K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + K_2S + KHO$. Bei der Einwirkung von $CSCl_2$ auf eine Lösung von K_2SO_3: $CSCl_2 + 3K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + 2KCl + KHO$ (ALBRECHT, *A.* 161, 146). Aus CCl_4S und K_2SO_3. — *Darstellung.* Man trägt Perchlormethylmercaptan CCl_4S in eine kalt gehaltene, concentrirte Lösung von Kaliumsulfit ein. Beim Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Krystallbreis aus Wasser erhält man große trikline Krystalle des Kaliumsalzes $C(SH)(SO_3K)_3 + H_2O$. — $CSCl_4 + 4K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + 4KCl + KHSO_4$ (ALBRECHT, *A.* 162, 129). Das Kaliumsalz löst sich bei 12° in 52 Thle. Wasser. Die anderen Salze der Säure sind wenig beständig. Auch die freie, syrupförmige Säure ist leicht zersetzbar, sie giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Methylmercaptandisulfonsäure $CH(SH)(SO_3H)_2$ entsteht beim Kochen der freien Trisulfonsäure oder ihres Bleisalzes mit Essigsäure: $C(SH)(SO_3H)_3 + H_2O = CH(SH)(SO_3H)_2 + H_2SO_4$. — $CH(SH)(SO_3K)_2.\frac{1}{2}H_2O$. Krystallkrusten. — $(CH.SO_3)_2.S_2.Pb_2.8H_2O$. Kleine Nadeln. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Sie fällt Chlorbaryum und basisch-essigsaures Blei (Unterschied von der Trisulfonsäure) (ALBRECHT).

Dichloroxymethansulfinsäure $CCl_2(OH).SO_2H$. — Das Kaliumsalz bildet sich bei Einwirkung von Cyankaliumlösung auf Trichlormethylsulfonsäurechlorid. $CCl_3.SO_2Cl + KCN + H_2O = CCl_2(OH)SO_2K + CyCl + HCl$ (LOEW, *Z.* 1868, 518). — Die freie Säure krystallisirt in zerfließlichen Nadeln. Sehr leicht zersetzbar.

$CCl_2H.SO_3K$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Kalilauge werden KCl und K_2SO_4 gebildet.

2. **Isäthionsäure** $C_2H_6SO_4 = CH_2(OH).CH_2(SO_3H)$. — *Bildung.* Beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser. $C_2H_6S_2O_7 + H_2O = C_2H_6SO_4 + H_2SO_4$. Bei der Einwirkung von SO_3 auf absoluten Alkohol, Aether (MAGNUS, *A.* 6, 163), oder äthylschwefelsauren Baryt (MEVES, *A.* 143, 196). Beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Kaliumbisulfitlösung auf 100°: $(CH_2)_2O + HSO_3K = CH_2(OH).CH_2SO_3K$ (ERLENMEYER, DARMSTÄDTER, *Z.* 1868, 342). Beim Erhitzen von salzsaurem Glykol mit Kaliumsulfitlösung auf 180°: $CH_2OH.CH_2Cl + KSO_3K = CH_2(OH).CH_2SO_3K + KCl$ (COLLMAN, *A.* 148, 107). Bei der Oxydation von Thioglykol mit Salpetersäure: $CH_2(OH).CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH).CH_2SO_3H$ (CARIUS, *A.* 124, 260).

Darstellung. 1. Man leitet die Dämpfe von SO_3 in absoluten Alkohol (oder Aether), w durch Kochsalz und Eis gekühlt wird, verdünnt die gelbe, ölige Masse mit Wasser und zur Zerstörung der Aetherschwefelsäure und Aethionsäure. Dann sättigt man mit Baryumca (LIEBIG, *A.* 13,32).

2. Man mengt trockenes äthylschwefelsaures Baryum mit dem gleichen Gewicht Schwefel anhydrid, verjagt den Ueberschuss des Anhydrids durch Erwärmen im Wasserbade und koc Masse einige Stunden mit Wasser. Die freie Schwefelsäure wird durch $BaCO_3$ entfernt Lösung mit K_2CO_3 genau ausgefällt und eingedampft. Alkohol zieht nun reines isäthion Kalium aus (MEVES).

3. Man sättigt SO_3HCl mit Aethylen und zerlegt das gebildete Aethionsäurechlorid Kochen mit Wasser (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 254).

Die Isäthionsäure bildet einen stark sauren Syrup. Sie zeichnet sich von de meren Aethylschwefelsäure durch große Beständigkeit aus. Ihre Salze können ohne setzung bis auf 200° erhitzt werden.

Salze: REGNAULT, *A.* 25, 33. — Das Ammoniaksalz schmilzt bei 130° und ge 230—240° in diisäthionsaures Ammoniak über; daneben entsteht ein Salz $C_4H_9S_2O_7.NH_4$ (*B.* 12, 1604). — $C_2H_5SO_4K$. Rhombische Säulen oder Blättchen, die zwischen 300– schmelzen. Giebt, mit Kali geschmolzen, Acetylen, neben Wasserstoff und Kaliumsulfit THELOT, *Z.* 1869, 682). — $(C_2H_5SO_4)_2Ba$. Blättchen, in Wasser leicht löslich; löslich i Thln. Alkohol (von 60%) bei 14° (CARL). Schmelzp.: 320°. — $(C_2H_5SO_4)_2Cu.2H_2O$. Oktaëder.

Chlorid der Isäthionsäure $OH.CH_2.CH_2SO_2Cl$. — *Bildung.* Entsteht, scheinlich neben isomeren Körpern, bei der Einwirkung von SO_3 auf Chloräthyl von SO_3HCl auf Aethylen (PURGOLD, *B.* 6, 504). — Von überschüssigem Schwefel anhydrid oder $SO_3.HCl$ wird es in Aethionsäurechlorid $SO_4H.CH_2.CH_2SO_2Cl$ geführt (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 253). — Einwirkung von SO_3HCl auf Aethylen: I STARK, *Z.* 1867, 566. — Beim Behandeln von isäthionsaurem Kali mit PCl_5 entstel Chlorid der β-Chloräthylsulfonsäure (S. 127) $CH_2Cl.CH_2SO_2Cl$. Lässt ma dieses Chlorid Natriumalkoholat einwirken, so resultirt das Natronsalz der Ae isäthionsäure $CH_2(OC_2H_5).CH_2.SO_3Na$ (BUCHANAN, *Z.* 1867, 700).

Taurin (Amidoisäthionsäure) $C_2H_7NSO_3 = CH_2(NH_2).CH_2SO_2.OH$. Isom Isäthionsäureamid. — *Vorkommen.* An Cholsäure gebunden in der Galle der C und anderer Thiere; im Lungensafte und der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thie *Bildung.* Beim Erhitzen von β-chloräthylsulfonsaurem Silber mit Ammoniak au (KOLBE, A. 122, 33). — *Darstellung.* Rindsgalle wird einige Stunden lang mit verd Salzsäure gekocht und die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet. Den Rückstand zieh mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Zurückgebliebene aus Wasser. Zur Rei wird das Taurin in Weingeist gelöst, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S e und eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit absolutem Alkohol und krystallisirt il Wasser.

Große tetragonale Säulen, löslich in 15,5 Thl. Wasser bei 12° (GMELIN, *Handb.* Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Zersetzt sic über 240°. Kann ohne Zersetzung mit concentrirten Säuren gekocht werden, nu petrige Säure führt es in Isäthionsäure über (GIBBS, *J.* 1858, 550). — Reagirt n verbindet sich mit Basen.

Verbindungen des Taurins (LANG, *Bl.* 25, 180). Man erhält sie durch der Basen in Taurin. — $Na.C_2H_6NSO_3$. Sehr zerfließliche Krystallmasse. — CaĀ. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $CdĀ_2$. Krystallpulver. — $Hg.Ā_2$. Pulver; fa löslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Durch Eintragen von HgO in T lösung erhielt ENGEL (*B.* 8, 830) das Salz $HgĀ_2.HgO$. — $PbĀ_2$. In Wasser äußerst lösliche Nadeln. Zieht CO_2 an. — $2PbĀ_2.Pb(OH)_2$. Mikroskopische Krystalle. — AgĀ. ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diisäthionsäure $C_4H_{10}S_2O_7 = O(CH_2.CH_2.SO_3H)_2$. — *Bildung.* Das Amm salz entsteht beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230—240°. Es wird Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93%) gereinigt (CARL, *B.* 12, 1604; vergl. SEYB *B.* 7, 391). — $(NH_4)_2.C_4H_8S_2O_7$. Blättchen. Schmelzp.: 196—198°. Sehr leicht lösl Wasser. — $Ba.C_4H_8S_2O_7 + H_2O$. Tafeln. 1 Thl. löst sich in 979,4 Thle. Alkohol (60%) b

Säure $C_4H_{10}S_2O_7 = SO_2\langle{}^{CH_2.CH_2OH}_{O.CH_2.CH_2.SO_3H}$ (?). — *Bildung.* Das Ammoni dieser Säure entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoni 230—240° und bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das diisäthio Ammoniak auskrystallisirt ist (CARL, *B.* 12, 1606). — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_4$ reagirt sauer und ist äußerst hygroskopisch.

ionimidsäure $C_4H_{11}NS_2O_6 = NH(C_2H_4.SO_3H)_2$ entsteht, neben Ammoniak, en von Taurin mit Barytwasser auf 220°. — Zweibasische Säure. — Das saure salz bildet Schüppchen, das Baryumsalz krystallisirt leicht (SALKOWSKY, *B.* 7,

taurin (Methylamidoisäthionsäure) $C_3H_9NSO_3 = (CH_3.NH).CH_2.CH_2$. *ildung.* Aus β-Chloräthylsulfonsäure und überschüssiger Methylaminlösung ° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 63). — Trikline Prismen. Schmelzp.: 241—242°. h in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Basen. Salpetrige Säure erzeugt Isäthionsäure.

andisulfonsäure $C_2H_6S_2O_7 = CH(OH)SO_3H.CH_2.SO_3H$ (MEVES, *A.* 143, 196). *J.* Isäthionsaures Kali wird mit der 3fachen Menge rauchender Schwefel- 0° erwärmt. — Die freie Säure ist dickflüssig und beständig. — $C_2H_4S_2O_7K_2$ NGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 271). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Alkohol; schwärzt sich erst über 300°. — $C_2H_4S_2O_7Ba$ (bei 100°). In Wasser leicht ln.

säure $C_2H_6S_2O_7 = CH_2(O.SO_3H).CH_2.SO_3H$ (isomer mit Oxyäthandisulfon- *ildung.* Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether oder absoluten Alkohol, ionsäure; aus Carbylsulfat und Wasser (MAGNUS, *P.* 27, 378; 47, 514). — . Aus dem Chlorid (durch Sättigen von SO_3HCl mit C_2H_4 bereitet) und Wasser. e Säure ist nicht bekannt, da sie rasch in Schwefelsäure und Isäthionsäure Salze sind beständiger als die Säure; sie krystallisiren schwer und zersetzen chen. — $Na_2.C_2H_4S_2O_7 + H_2O$. — $C_2H_4S_2O_7K_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — $C_2H_4S_2O_7Ba.\frac{1}{2}H_2O$. Thle. Wasser bei 20°. Wird aus der wässrigen Lösung schon durch wenig abso- gefällt (Unterschied von isäthionsaurem Baryt).

rid der Aethionsäure (Carbylsulfat) $C_2H_4S_2O_6 = \begin{matrix}CH_2.O.SO_2\\CH_2.SO_2\end{matrix}\!\!>\!O$ (REG- 5, 32; MAGNUS, *P.* 47, 509). — *Bildung.* Durch direkte Vereinigung von d Schwefelsäureanhydrid; aus SO_3 und absolutem Alkohol. — Strahlige Krys- lzp.: 80°. Zerfließt an der Luft unter Bildung von Aethionsäure.

l $C_2H_4S_2O_6Cl = SO_4H.C_2H_4.SO_2Cl$. — *Bildung.* Entsteht, neben Aethyl- chlorid, bei der Einwirkung von SO_3 auf C_2H_5Cl oder von C_2H_4 auf SO_3HCl *J. pr.* [2] 19, 253). — Verflüchtigt sich nicht beim Erhitzen im Vacuum.

pansulfonsäure $C_3H_8SO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2OH$ (MÜLLER, *B.* 6, 1442). . Aus Propylalkohol und SO_3; durch Kochen von Allylalkohol mit Kalium- ; aus sulfoakroleïnschwefliger Säure (erhalten durch Addition von Natrium- kroleïn) und Natriumamalgam. $C_3H_4O.(SO_3NaH)_2 + H_2 = C_3H_7O(SO_3Na)$

sind aus wässriger Lösung nicht in Krystallen zu erhalten. Das Kaliumsalz kleinen Nadeln, wenn es mit Alkohol (99%) auf 140° erhitzt wird.

lisäthionsäure $C_5H_{12}SO_4 = C_5H_{10}(OH).(SO_3H)$. — *Bildung.* Aus Fuselöl hol) und SO_3. — Das Baryumsalz $Ba(C_5H_{11}SO_4)_2$ krystallisirt und ist be- WARZ, *B.* 3, 691). mere Säure entsteht aus Amylenchlorhydrin $C_5H_{10}(OH).Cl$ und Na_2SO_3. e zersetzt sich beim Abdampfen. Ihr Barytsalz krystallisirt schlecht, das Blättern (FALK, *J. pr.* [2] 2, 272).

XV. Fettsäuren



$C_nH_{2n}O_2$.

recharakter in den organischen Verbindungen wird durch die Carboxyl- I bedingt. Die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ von niederem Kohlenstoffgehalt können ralsäuren direkt an die Seite gestellt werden.

äuren entstehen: 1. durch Oxydation (mit Chromsäure u. s. w.) der primären ierbei geht die Gruppe $CH_2.OH$ in $CO.OH$ über.

Zerlegung der Alkoholcyanüre mit Alkalien oder Säuren (besonders H_2SO_4). lle entsteht aus einem Alkohole mit n Kohlenstoffatomen eine Säure mit stoffatomen: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$.

3. Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, in welchen beide Carboxylgruppen am sel Kohlenstoffatom haften, zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$.



$$CH_3.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

4. Durch Anlagerung von Kohlenoxyd. Aetznatron verbindet sich bei 160° le mit CO zu ameisensaurem Natrium. Ebenso vereinigen sich die Alkoholate CH_3O und C_2H_5ONa mit CO zu Essigsäure, resp. Propionsäure. Ist dem Alkoholat ein S beigemengt, so resultiren kohlenstoffreichere Säuren, z. B. bei der Einwirkung von auf ein Gemenge von CH_3ONa und Natriumacetat: Propionsäure und die Säure C_8H_{1} — bei der Einwirkung auf ein Gemenge von C_2H_5ONa und Natriumacetat: Buttersä die Säure $C_6H_{12}O_2$ und daneben noch ungesättigte Säuren und Ketone (GEUTHER, 202, 288).

Die Säuren können wieder in Alkohole übergeführt werden: 1. indem man den Säu zunächst ein Sauerstoffatom entzieht und den gebildeten Aldehyden zwei Atome Was stoff zufügt.

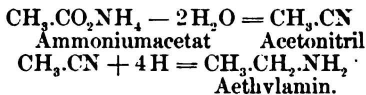
$CH_3.CO_2H$	$CH_3.COH$	$CH_3.CH_2.OH$
Essigsäure	Aldehyd	Weingeist.

2. Man stellt aus dem Ammoniaksalz der Säure das Nitril dar, führt dies (du Zink und Schwefelsäure) in eine Alkoholbase über und zerlegt letztere mit salpetri Säure.



$$CH_3.CO_2NH_4 - 2H_2O = CH_3.CN$$

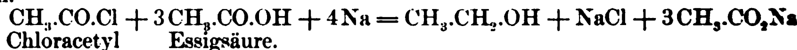
Ammoniumacetat Acetonitril



$$CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$$

Aethylamin.

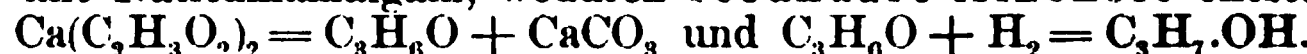
3. Man lässt auf ein Gemenge von Säure und Säurechlorid Natriumamalgam wirken.



$$CH_3.CO.Cl + 3CH_3.CO.OH + 4Na = CH_3.CH_2.OH + NaCl + 3CH_3.CO_2Na$$

Chloracetyl Essigsäure.

4. Durch Glühen der Calciumsalze stellt man aus den Säuren Ketone dar und handelt diese mit Natriumamalgam, wodurch secundäre Alkohole entstehen.



$$Ca(C_2H_3O_2)_2 = C_3H_6O + CaCO_3 \text{ und } C_3H_6O + H_2 = C_3H_7.OH.$$

5. Beim Glühen der Calciumsalze der Säuren mit ameisensaurem Calcium den die entsprechenden Alkohole (PAGLIANI) und Aldehyde gebildet (s. Aldehyde).

6. Vielleicht giebt das Verhalten der Silbersalze gegen Jod ein Mittel ab, allgemein Säuren in kohlenstoffärmere Alkohole überzuführen: $2CH_3.CO_2Ag +$ $= CH_3.CO_2.CH_3 + 2AgJ + CO_2$ und $CH_3.CO_2.CH_3 + KHO = CH_3.OH + CH_3.C$
Essigsaures Methyl Holzgeist
(BIRNBAUM, A. 152, 111).

In der Reihe der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ steigt der Siedepunkt bis zum Gliede $C_{18}H$ ziemlich regelmäſsig. Das specifische Gewicht nimmt dagegen ab. Die Anfangsgli sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die höheren fest, und bei letzteren steigt stens der Schmelzpunkt. Die niederen Säuren sind mit Wasser in jedem Verhält mischbar; mit steigendem Kohlengehalte nimmt die Löslichkeit stetig ab; die höh Glieder sind in Wasser völlig unlöslich.

Beim Glühen mit Natronkalk oder BaO zerfallen die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ in CO_2 Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. $CH_3.CO_2H = CO_2 + CH_4$.

Säureester. Die Bedingungen, unter denen sich Alkohole direkt mit organisc Säuren verbinden, sind sehr eingehend von MENSCHUTKIN (Ж. 9, 316, 346; 10, 278; A. 334) untersucht worden. Wie schon früher (S. 104) erwähnt, gelingt es nie eine totale V einigung von Alkoholen und Säuren zu bewirken, stets bleibt ein Theil dieser Körper un bunden. Unter günstigen Umständen nähert man sich blos einem „Grenzzustande". V dort für die Mineralsäuren angeführt wurde, hat auch für die organischen Säuren Giltig Erhitzt man z. B. gleiche Moleküle Essigsäure und Alkohol genügend lange auf 1 so wird der Grenzzustand beim Holzgeist in 48—72, beim Weingeist in 72 und bei übrigen Alkoholen nicht früher als in 96 Stunden erreicht. Von dem angewandten Sä und Alkoholgemisch sind dann 66,57 % (Weingeist) bis 80,39 % (Cetylalkohol) in V bindung getreten. Der Grenzwerth steigt also bei den homologen Alkoholen, ist aber isomeren gleich (Butylalkohol = 67,30, — Isobutylalkohol = 67,38). Die Menge de der ersten Stunde gebildeten zusammengesetzten Aethers (die Anfangsgeschwindig ist bei den primären und normalen Alkoholen eine ziemlich constante (46,59—46,95 Nur der Holzgeist zeigt eine gröſsere Anfangsgeschwindigkeit (55,6). Diese ist relativ gröſsten bei den niederen Homologen und nimmt mit steigendem Molekulargewicht Der Grenzwerth ist z. B. beim Weingeist 66,57 %, und in der ersten Stunde treten 46,8

hemisches (d. h. 70,52 % des Grenzwerthes) in Verbindung. Beim Isobutylalkohol nden sich in der ersten Stunde 44,36 % (= 66,66 % des Grenzwerthes 67,38 %). Octylalkohol sind nach 1 Stunde 46,59 %, d. h. 64,39 % des Grenzwerthes (72,34 %) erbindung getreten.

Bei den **ungesättigten Alkoholen** ist der Grenzwerth ein geringerer: 59,41 % Allylalkohol, 60,75 % für Benzylalkohol, 64,58 % für Zimmtalkohol.

Die **gesättigten secundären Alkohole** verhalten sich gegen Essigsäure im Allgemeinen wie die primären, nur ist die Anfangsgeschwindigkeit eine kleinere (bei den holen $C_5H_{12}O$ 16,93—18,95 %). Nach 36—48 Stunden hat sich von allen Alkoholen gleiche Menge des Essigesters gebildet (60 %). Der Grenzwerth ist bei den gesättigten, ndären Alkoholen ein kleinerer (58,66—62,03 %) (M., Ж. 11, 24; A. 197, 193).

Bei den **ungesättigten secundären Alkoholen** nimmt die Anfangsgeschwindigkeit ab (Aethylvinylcarbinol $C_5H_{10}O$ — 14,85 %; Diallylcarbinol $C_7H_{12}O$ — 10,60 %) ebenso der Grenzwerth ($C_5H_{10}O$ — 52,25 %; $C_7H_{12}O$ — 50,12 %).

Bei den **gesättigten tertiären Alkoholen** ist die Anfangsgeschwindigkeit sehr g (0,81—2,15 %). Der Grenzwerth wird rasch erreicht, meist schon nach 24 Stunden. weitere Verlauf der Aetherifikation ist aber ein complicirter, weil die gebildeten zusammengesetzten Aether zum Theil in freie Säure, Alkylen C_nH_{2n} und Wasser zerlegt n, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war. Die Acetate der **ungesättigten tertiären Alkohole** sind beständiger, es wird weniger Alkylen gebildet und entsprechend wächst der Grenzwerth, je mehr sich die Alkohole von der Grenze nen (Grenzwerth von $C_8H_{16}O$ — 4,72 %; von $C_8H_{14}O$ — 5,36 %) (MENSCHUTKIN, 0. 367; A. 197, 203).

Den obigen analoge Erscheinungen bietet das Verhalten der Alkohole gegen trockne säure. Beim Erhitzen primärer Alkohole mit dieser Säure entsteht viel mehr des äureesters als beim Erhitzen mit dem isomeren secundären Alkohol (CAHOURS, ARÇAY, C. r. 83, 688). Tertiäre Alkohole werden durch Oxalsäure einfach in lene und Wasser gespalten (C., D., Bl. 29, 490).

Mathematische Formel für die Berechnung des Grenzwerthes: HOFF, B. 10, 669; SEN, P. 138, 65 und B. 10, 1023; GOLDBERG, WAAGE, J. pr. (2) 19, 81.

Das Verhalten verschiedener Säuren zu einem und demselben (Isobutyl-)Alkohol e zu folgenden Resultaten (MENSCHUTKIN, Ж. 11, 345):

Die Säuren mit primärem Alkoholradikal ($R.CH_2.CO_2H$) haben die gröfste absolute relative Anfangsgeschwindigkeit; die Säuren mit tertiärem Alkoholradikal ($R_3C.CO_2H$) eringste. Die Werthe für die Säuren mit secundärem Alkoholradikal ($R_2CH.CO_2H$) n dazwischen.

	Absolute	Relative
	Anfangsgeschwind.	
$CH_3.(CH_2)_4.CO_2H$	33,08	47,38
$(CH_3)_2(C_2H_5).C.CO_2H$	3,45	4,65

Die Säuren mit tertiärem Alkyl ätherificiren sich überhaupt äufserst langsam und gen, um bis zur Grenze zu gelangen, 4—5 mal mehr Zeit als die Säuren mit pri- n Alkyl.

Bei den Säuren gleicher Struktur (z. B. $R.CH_2.CO_2H$) sinkt die Anfangsgeschwindigit steigendem Molekulargewicht.

Säuren und Isobutylalkohol bei 155°.

	Absol.	Relat.
CH_2O_2	61,69	96,04
$C_2H_4O_2$	44,36	65,38
$C_3H_6O_2$	41,18	59,94
$CH_3(CH_2)_2.CO_2H$	33,25	47,82
$CH_3(CH_2)_4.CO_2H$	33,08	47,38
$CH_3(CH_2)_6.CO_2H$	30,86	43,26.

Der Grenzwerth nimmt zu mit steigendem Molekulargewicht; er ist bei den Säuren secundärem und tertiärem Alkyl gröfser als bei den Säuren mit primärem Alkyl.

Säuren und Isobutylalkohol bei 155°.

$R.CH_2.CO_2H$		$R_2.CH.CO_2H$		$R_3.C.CO_2H$	
CH_2O_2	64,23				
$C_2H_4O_2$	67,38				
$C_3H_6O_2$	68,70				
$C_4H_8O_2$	69,52	$C_4H_8O_2$	69,51	$C_5H_{10}O_2$	72,65
$C_6H_{12}O_2$	69,81	$C_5H_{10}O_2$	73,73	$C_6H_{12}O_2$	74,15.
$C_8H_{16}O_2$	70,87				

Die Aetherifikation der ungesättigten Säuren stimmt vollkommen üb jener der gesättigten Säuren (MENSCHUTKIN, Ж. 12, 82). Auch hier ist die geschwindigkeit der primären Säuren ($R.CH_2.CO_2H$) am gröfsten (40,26—48,82 der tertiären Säuren ($R_3C.CO_2H$) am geringsten (2,97—8,62 %).

Bei Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt wächst die Anfangsgeschwind mehr die Säuren sich von der Grenze entfernen:

Normalcapronsäure $C_6H_{12}O_2$ 33,08; Normalcarprylsäure $C_8H_{16}O_2$ 3
Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ 43,00; α-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ 4

Die Säuren der aromatischen Reihe ätherificiren sich genau wie die S Fettreihe. Bei den „tertiären" aromatischen Säuren (Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$, säure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$) ist die Anfangsgeschwindigkeit = 8,62, resp. = 6,64 % der primären α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ = 48,82 %.

Der Grenzwerth ist bei den ungesättigten Säuren um ein Geringes gröfse den gesättigten.

Primäre Säuren		Secundäre Säuren	
$C_6H_{12}O_2$	69,81	$C_4H_8O_2$	69,51
$C_6H_{10}O_2$	70,83	$C_4H_6O_2$	72,12.

Tertiäre aromatische Säuren haben einen gröfseren Grenzwerth als die ipon mären Säuren.

p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ 76,52
α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ 73,87.

1. Ameisensäure $H.CO_2H$. — *Vorkommen.* In den (rothen) Ameisen (Forn frei, in ziemlich concentrirter Lösung. Durch Destillation der grofsen Waldan schwachem Weingeist erhält man den officinellen Spiritus formicarum, eine Lös Ameisensäure in wässrigem Alkohol. Lässt man Ameisen auf Lackmuspapier ziehen sie rothe Streifen darauf. — In den Processionsraupen (WILL, *J.* 1847 — In den Muskeln, der Milz, im Thymus u. s. w. des Menschen. — Im Brennesseln (GORUP, *A.* 72, 267) und einiger Früchte. — In einigen Miner Brückenau, (SCHERER, *A.* 99, 275), Weilbach (*J.* 1856, 770).

Bildung. Durch Reduktion der Kohlensäure: 1) Kalium in Kohlens durch lauwarmes Wasser abgesperrt ist, gebracht, verwandelt sich in Formia carbonat: $2CO_2 + K_2 + H_2O = CHKO_2 + KHCO_3$ (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119 2) Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine concentrirte Lösung von Am carbonat (MALY, *A.* 135, 119): $(NH_4)_2CO_3 + 2Na = CHNaO_2 + 2NH_3 +$ 3) Beim Eintragen von Zink und Zinkcarbonat in heifse Kalilauge (MALY). — Elektrolyse von Wasser, durch welches CO_2 geleitet wird (ROYER, *Z.* 1870 Feuchtes Aetzkali absorbirt bei 100° Kohlenoxyd unter Bildung von Kaliumfor $+ KHO = CHKO_2$ (BERTHELOT, *A.* 97, 125). — Bei 190—220° wird feuchte oxyd lebhaft von Natronkalk absorbirt unter Bildung von Formiat. Oberhalb 2 Zersetzung der gebildeten Ameisensäure in Wasserstoff und Carbonat statt (ME RIÇA, *B.* 13, 23; FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 317). Bei der Oxydation von — Beim Zerlegen der Blausäure mit Salzsäure (oder Alkalien). — Bei der Oxyd Stärke, Zucker oder Albuminaten mit Braunstein und verdünnter Schwefel Chloral wird durch Natronlauge in Chloroform und Natriumformiat gespalten. form giebt mit alkoholischem Kali: Chlorkalium und Kaliumformiat. — Beim von CS_2 mit Wasser und überschüssiger Eisenfeile im Rohr auf 100° entstehen säure, CO_2, FeS, FeO und zwei schwefelhaltige Körper (LÖW, *B.* 13, 324). — säure zerfällt beim raschen Erhitzen in CO_2 und Ameisensäure. Auch bei einer wässrigen Oxalsäurelösung wird Ameisensäure gebildet. Fügt man zur Lösung Uranoxyd, so wird die Oxalsäure im Sonnenlicht sofort in CO_2 und säure zersetzt (SEEKAMP, *A.* 122, 113). Die gröfste Menge Ameisensäure erhält Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 139). $C_3H_5(OH)_3 +$ $= C_3H_5(OH)_2(CHO_2) + CO_2 + H_2O = CH_2O_2 + C_3H_5(OH)_3 + CO_2$. — *Darstell* erhitzt in einer Retorte, im Wasserbade, gleiche Theile Oxalsäure und syrupförmige (oder besser Mannit) (LORIN, *J.* 1870, 644; 1875, 505).' Lässt die Kohlensäureen nach, so wird eine neue Menge Oxalsäure zugefügt u. s. w. Man erhält schliefslich i eine Ameisensäure von 55 %. Wendet man entwässerte Oxalsäure an, so zeigt die lirende Säure einen Gehalt von etwa 75 %. Man löst in der erwärmten (75 procenti wasserfreie Oxalsäure, giefst nach dem Erkalten von den Krystallen ab und destillirt Säure. Eine 99 procentige Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Säure mit N Erhitzen des trocknen Natronsalzes mit der äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure i bade (LORIN, *Z.* 1865, 692; *A. ch.* [4] 29, 367; *Bl.* 25, 520). Oder: man zerlegt d trocknete Blei- (oder Kupfersalz) mit trocknem Schwefelwasserstoff bei 130° im Oelba

chend riechende Flüssigkeit, krystallisirt unter 0°, schmilzt bei 8,6° (BERTHELOT); :NOW, *B.* 9, 4). Siedep.: 99°. Spec. Gew. = 1,2227 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 216); bei 20°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Starke Säure: treibt ure aus. Ihr Dampf ist brennbar und verkohlt Papier. Die wasserfreie Säure uf Haut stark ätzend. Eine Säure mit 22,5 % Wasser, der Formel $4CH_2O_2.3H_2O$ ·hend, siedet constant bei 107,1° (bei 760 mm). Unter einem Druck von 1830 mm at aus dieser Säure zunächst Wasser, dann destillirt eine Säure mit 16,8 % Wasser n constanten Siedepunkt 134,6° (ROSCOE, *A.* 125, 320). — Bleibt wässrige Ameisen- ber concentrirter Schwefelsäure stehen, so resultirt eine Säure mit 37 % Wasser $I_2O_2.3H_2O$ (LORIN). — Ameisensäure mit Zinkstaub erhitzt, zerfällt in CO und stoff (JAHN, *M.* 1, 679).

aktionen. Die Ameisensäure wird leicht zu CO_2 oxydirt und wirkt daher redu- Ihre Formel (OH).COH lässt sie als ein Oxyaldehyd erscheinen, und demgemäfs h ihr Verhalten. Beim Erwärmen von Ameisensäure oder Formiaten mit conc. ·lsäure entweicht reines Kohlenoxyd. — Schüttelt man ihre Lösung mit HgO, so ı Letzteres. Beim Erwärmen gesteht die Lösung zu einem Brei des schwerlöslichen lberoxydulsalzes und dann scheidet sich Quecksilber aus: $2(CHO_2)_2Hg = (CHO_2)_2Hg_2$ $)_2 + CO_2$ und $(CHO_2)_2Hg_2 = Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$. — Silber-, Gold- und Platin- n werden in der Wärme durch Ameisensäure reducirt. Aus einer Sublimatlösung meisensaure Alkalien beim Erwärmen Kalomel und Quecksilber. — Conc. Ameisen- erfällt beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 105° oder mit wasserfreiem saurem Kalium oder Natrium auf 150—155° in $CO + H_2O$ (LORIN, *J.* 1876, 515). genwart von wenig Schwefelkohlenstoff giebt krystallisirte Ameisensäure mit Brom litionsprodukt, das aber schon in der Kälte in HBr und CO_2 zerfällt (HELL, ÄUSER, *B.* 11, 245).

triren der Ameisensäure. Man erwärmt die Ameisensäure 1—1½ Stunden ı Wasserbade mit Natriumacetat und einer normalen Sublimatlösung. Der über- ·e Sublimat wird mit KJ titrirt. Resultate stets um ¼ zu niedrig (PORTES, S. *Fr.* 16, 250).

· Salze der Ameisensäure sind alle in Wasser löslich. Salze: SOUCHAY, GROLL, . 323; — Krystallmessungen von HEUSSER, *J.* 1851, 434; HANDL, ZEPHAROVICH, , *J.* 1861, 430. — Spec. Gew. der Salze: CLARKE, *B.* 12, 1399. Bildungs- und swärme der Formiate: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 u. 80. — Brechungsvermögen der te: GLADSTONE, *J.* 1868, 119.

$_4$.CHO$_2$. Monokline Krystalle (GRAILICH, *J.* 1858, 281). Schmilzt bei 100° unter akverlust (S., G.). Zerfällt bei raschem Erhitzen auf 180° fast völlig in Formamid und Gleichzeitig treten nur Spuren von Blausäure auf (ANDREASCH, *B.* 12, 973). — $Li\bar{A} + H_2O$ RAMMELSBERG, *A.* 56, 221). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt auch wasserfrei in bei 200° nden rhombischen Säulen (S., G.). Zerfällt beim Erhitzen in Wasserstoff und Oxalat ia = $H_2 + Na_2C_2O_4$; — $Na.CHO_2.CH_2O_2$ (BINEAU, *J.* 1847/48, 547). Existirt nicht , *J.* 1856, 484). — $K\bar{A}$. Zerfliefsliche rhombische Säulen; schwer löslich in Alkohol. p.: 150° (S., G.). Ein saures Salz $K\bar{A}.CH_2O_2$ (BINEAU) existirt nicht (HEINTZ). — $2H_2O$. Rhombische Prismen und Oktaëder; löslich in 13 Thln. Wasser, nicht in Alkohol — $Ca\bar{A}_2$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Löslich in 8—10 Thln. Wasser, unlöslich sol. Giebt bei der trocknen Destillation Holzgeist. — $Sr\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Krys- MTEUR, *J.* 1850, 393). Hemiëdrie derselben: HEUSSER; GERNEZ, *J.* 1868, 1. — $Ba\bar{A}_2$ ·. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Löslich in 4—5 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol ; — $NO_3.Ba.CHO_2 + 2H_2O$ (INGENHOES, *B.* 12, 1680); — Alkoholat $Ba(CHO_2)_2$. ?. Entsteht beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine Lösung von Baryumoxyd in abso- lkohol (BERTHELOT, *A.* 147, 124). — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (H.); spec. 2,1575 bei 21,3° (CLARKE). — $Ba\bar{A}_2.Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $2H_2O$. Spec. Gew. = 2,429 bei 20° (CLARKE); — $Ba\bar{A}_2.Cd\bar{A}_2$ (wasserfrei?). Rhom- rystalle (HANDL). Spec. Gew. = 2,724 bei 19° (CLARKE). Krystallisirt mit 1½ H_2O ı BRIO, *J.* 1866, 299). — $Hg_2(CHO_2)_2$. Glänzende Schuppen, löslich in 250 Thln. rom 17°; zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser $Hg_2(CHO_2)_2 = Hg_2 + CH_2O_2$ GÖBEL, *Berz. Jahresb.* 13, 140; vergl. LIEBIG, *A.* 3, 207). — $Tl\bar{A}_2$. Sehr leicht lös- Wasser; schmilzt unter 100° (KUHLMANN, *J.* 1862, 189). — $Pb\bar{A}_2$. Glänzende rhom- ialen oder Nadeln (HEUSSER). Spec. Gew. = 4,56 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Löslich ıln. Wasser bei 16° und in 5½ Thln. bei 100° (BARFOED, *Z.* 1870, 272). Unlöslich nd (Unterschied von Bleiacetat). Die wässrige Lösung verliert beim Kochen Ameisen- ·as trockne Salz zersetzt sich bei 190°: $Pb(CHO_2)_2 = 2CO_2 + H_2 + Pb$ (HEINTZ, *J.* 1856, Durch Kochen des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhielt BARFOED folgende basische $Pb\bar{A}_2.PbO$. Prismen; löslich in 58,5 Thln. kalten Wassers; — $Pb\bar{A}_2.2PbO$. Feine löslich in 25,5 Thln. kalten und 7,5 Thln. siedenden Wassers. Reagirt stark alkalisch:

— $Pb\bar{A}_2.3PbO$. Löslich in 90 Thln. kalten Wassers. — $3Pb\bar{A}_2.Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$. Rhom Tafeln; schwer löslich in Wasser (LUCIUS, *A.* 103, 115). — $Yb_2.\bar{A}_3 + 4H_2O$ (MARIGNAC, *J* 261). — $Th\bar{A}_4 + 4H_2O$. Tafeln (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197). — $Mn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mo Krystalle (HEUSSER). — $Ba\bar{A}_2.Mn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monoklin (HEUSSER). — $Fe\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle, wenig löslich in Wasser (SCHEURER-KESTNER, *J.* 1863, 258). — $Fe\bar{A}_3$ (be Pulver; leicht löslich in Wasser; beim Kochen tritt totale Fällung des Eisenoxyds ein (Li *J.* 1861, 433). Hält $^1/_2$ H_2O und bildet gelbe Krystalle (SCHEURER); beim Kochen fä Salz $Fe_2(CHO_2)(HO)_5$ nieder. — $Fe(CHO_2)_3(NO_3)(HO)_2 + 3H_2O$; — $Fe_2(CHO_2)_4Cl_2$ + (SCHEURER). — $Co\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1286 bei 22° (STALLO, *B.* 11, 150 $Ni\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1547 bei 20,2° (STALLO). — $Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mo Krystalle (HEUSSER). — $Cu\bar{A}_2.2CH_2O_2 + 3H_2O$. Monoklin (HAUER). — $2Sr\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2$ + Trikline Krystalle (ZEPHAROVICH). — $Sr\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$ (HEUSSER). — $2Ba\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2$ + (HEUSSER). — $Ba\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$ (HEUSSER). — Das Silbersalz wird durch Fällen Alkalisalzes mit $AgNO_3$ als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich beim Koch Wasser völlig zersetzt. $2AgCHO_2 = Ag_2 + CO_2 + CH_2O_2$ (Unterschied von Essigsäure).

Methylester $CHO_2.CH_3$. — *Darstellung.* Man lässt zu 100 Thln. Calciumform mählich 130 Thle. mit HCl gesättigten Holzgeist fließen. Das Ueberdestillirte wird zurückge digerirt und dann destillirt (VOLHARD, *A.* 176, 133). — Man destillirt ein äquivalentes G von Natriumformiat, Salzsäure und Holzgeist (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 561). — geist wird mit Ameisensäure (spec. Gew. = 1,22) digerirt. — Flüssig; Siedep.: 30,4° bei 7 (V.); 31,6—32,4 bei 764,8 mm. Spec. Gew. = 0,9928 bei 0° (V); = 0,9797 bei 15° (GR KRÄMER, *B.* 9, 1928). Durch trocknes Chlor entsteht zunächst bei 100° siedendes ame saures Chlormethyl $CHO_2.CH_2Cl$ (HENRY, *B.* 6, 742). Beim Arbeiten im Sonn erhält man Perchlormethylformiat $C_2Cl_4O_2$, eine bei 180 — 185° siedende F keit; spec. Gew. = 1,724 bei 10° (CAHOURS, *A.* 64, 315). Durch eine auf 340—3 hitzte Röhre geleitet, geht der Perchlorester in das isomere Chlorkohlenoxyd übe Alkohol bildet er Chlorameisensäureester: $C_2Cl_4O_2 + 2C_2H_6O = 2CClO_2.C_2H_5 + 2H$

Aethylester $CHO_2.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von Alkohol (90 %), 7 Thln. Natriumformiat und 10 Thln. conc. Schwefelsäure (LIEBIG). - destillirt Oxalsäureäthylester (durch Kochen von absol. Alkohol mit entwässerter Oxalsä reitet) mit entwässerter Oxalsäure (LÖWIG, *J.* 1861, 599). — Glycerin, Oxalsäure und werden am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt (LORIN, *Bl.* 5, 12). — Technisch stellung: 9 Thle. Stärke werden mit 29 Thln. Braunstein (von 85 % Gehalt) gemischt u einem Gemenge von 28 Thln. Schwefelsäure, 5 Thln. Wasser und 15 Thln. Weingeist übergossen (STINDE, *Dingler, Pol. J.* 181, 402). — Bei 54,3° siedende Flüssigkeit Pfirsichkernen riechend. Spec. Gew. = 0,9447 bei 0° (KOPP). Löst sich in 9 Thl. bei 18°. Natrium oder Natriumalkoholat zerlegt den Aether in Kolenoxyd und A $CHO_2.C_2H_5 = CO + C_2H_6O$ (GEUTHER, *Z.* 1868, 655).

Beim Einleiten von Chlorgas in ameisensaures Aethyl entsteht ameisens Dichloräthyl $CHO_2.C_2H_3Cl_2$, eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, vom Gew. = 1,261 bei 16°, welche durch Kalilauge in KCl, essigsaures und ameise Kali gespalten wird (MALAGUTI, *A.* 32, 39). — Durch anhaltendes Behandeln mit im Sonnenlicht geht das Aethylformiat über in Perchloräthylformiat $C_3Cl_6O_2$ = $CCl_2.CCl_3$ identisch mit Perchlormethylacetat $CCl_3.CO_2.CCl_3$. Bei 200° un siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,705 bei 18°. Zerfällt mit Wasser in Trichl säure, CO_2 und HCl; mit Alkohol in Chlorameisen- und Trichloressigäthylester. Dur glühende Röhre geleitet zerfällt der Perchlorester in Chlorkohlenoxyd und Tr acetylchlorid: $CClO_2.CCl_2.CCl_3 = CO.Cl_2 + CCl_3.COCl$ (CLOËZ, *A.* 60, 259).

Propylester $CHO_2.C_3H_7$. Siedep.: 83°; spec. Gew. = 0,9188 bei 0°, = 0,8 38,5°, = 0,835 bei 72,5° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 153, 262; 163, 271).

Isobutylester $CHO_2.C_4H_9$. Siedep.: 98,5°; spec. Gew. = 0,8845 bei 0°; 0,8 59,8° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 281).

Isoamylester $CHO_2.C_5H_{11}$. — *Darstellung.* Aus Glycerin und Fuselöl (LOR Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 116° (KOPP); spec. Gew. = 0,8743 b (KOPP); = 0,8809 bei 15° (gegen Wasser von 4°) (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7).

2. Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3.CO_2H$. — *Vorkommen.* In einigen Pflanzensäf kleiner Menge im Organismus (Milz, Muskeln, Schweiß), in den menschlichen Excre (BRIEGER, *B.* 10, 1028). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Alkohol; aus Na methyl und CO_2: $CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na$ (WANKLYN, *A.* 111, 234); beim Ueb von CO über Natriummethylat bei 160°. $CH_3ONa + CO = Na.C_2H_3O_2$ (FRÖLICH, 294). Beim Erhitzen von Acetylenchlorid mit alkoholischem Kali auf 100° (BERT

(883). $C_2H_2Cl_2 + 3KOH = C_2H_3KO_2 + KCl + H_2O$; bei der Oxydation von mit Chromsäurelösung, oder durch Sauerstoff und Kalilösung bei gewöhnlicher tur (**BERTHELOT**, *Bl.* 14, 113): $C_2H_2 + O + H_2O = C_2H_4O_2$; beim Schmelzen von freichen organischen Säuren (Aepfel-, Wein-, Citronen-, Schleimsäure u. a.) mit ; bei der trockenen Destillation organischer Substanzen (Holz, Stärke, Zucker... tessig). — *Darstellung.* Alle in der Industrie verwendete Essigsäure wird durch n des Holzes gewonnen, der Tafelessig durch Oxydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten. r Alkoholsteuer (wie in England) bereitet man Tafelessig aus Malz (Bieressig), oder man t gereinigten Holzessig.

lzessig (VÖLCKEL, *A.* 86, 66). Die beim Destilliren des Holzes erhaltene wäs-lüssigkeit wird vom Theer abgegossen und destillirt. Das Destillat sättigt man k und gewinnt durch Destillation zunächst den Holzgeist. Der essigsaure Kalk gedampft, zur Zerstörung harziger Beimengungen schwach geröstet und dann mit e destillirt. Zur Bereitung der wasserfreien Essigsäure wird trockenes Natrium-it Vitriolöl destillirt. Linde, Weide, Weifsbuche liefern am meisten (6,1—6,3%), Fichte, Föhre am wenigsten (2,4—2,8%) Essigsäure. Dem rohen Holzessig ist nig Ameisensäure, dagegen mehr Propionsäure und höhere Homologe (bis zu iure) in stets abnehmender Quantität beigemengt. Bindet man den Essig an so bleiben die genannten Säuren in der Mutterlauge des Natriumacetats zurück *Z.* 1869, 445). KRÄMER und GRODZKI (*B.* 11, 1356) haben auf diese Weise lzessig Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure und daneben zwei säuren und eine Säure $C_5H_8O_2$ isolirt.

inessig. Schnellessigfabrikation. Der Alkohol kann vermittelst Platin-Essigsäure oxydirt werden. DÖBEREINER gründete darauf ein Verfahren zur en Gewinnung von Essigsäure. Gegenwärtig wird die Oxydation des Alkohols ährung an der Luft in Gegenwart eines Pilzes (Mycoderma aceti) ausgeführt. l reiner wässeriger Alkohohl an der Luft unverändert bleibt, tritt in Flüssig-ie Bier, Wein, bekanntlich leicht Essigbildung ein. Es wird dies stets da er-wo die überall vorkommenden Pilzkeime einen zu ihrer Entwickelung günstigen nden. Dort entwickeln sie sich und es tritt Essiggährung ein (PASTEUR, *J.* 1861, 52. 475). Zur Entwickelung des Mycoderma bedarf es einiger Phosphate (von l Magnesia) und des Ammoniaks. Fehlen diese Körper, wie in reinem Weingeist, ein Wachsthum des Pilzes und damit auch keine Essiggährung möglich. Die : erfolgt nur an der Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Mycodermaschicht aucht — was zuweilen durch die Essigälchen (Anguillula aceti) geschieht — so der Pilz die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol zu übertragen. ergetauchte Pilzschicht wird Essigmutter genannt. Eine rasch und normal de Alkoholsäuerung verlangt die Gegenwart von fertiger Essigsäure und Alkohol. an Letzterem, so bewirkt der Pilz eine totale Oxydation der gebildeten Essig-Kohlensäure und Wasser. Eine gelinde Wärme (20—35°) fördert die Essig-, eine zu hohe Temperatur (über 50°) tödtet den Pilz und vernichtet alle :.

der Weinessigfabrikation (in Orleans) wird in die Fässer starker Essig und ein gegossen. Die Fässer sind mit Löchern versehen, durch welche die Luft Es dauert etwa 8 Tage, bis die Säuerung des Weines beendet ist. Der Gehalt nes an fremden Bestandtheilen ist die Ursache des besonderen Geschmackes des igs. Noch mehr Riech- und andere Stoffe enthält der aus Obstsäften gewonnene Der aus Malz gewonnene Bieressig hat aus ähnlichem Grunde, der vielen stick-igen Beimengungen wegen, einen unangenehmen Beigeschmack. Da der Luft in ern nur eine geringe Oberfläche geboten wird, so hat PASTEUR das Verfahren essigfabrikation dahin abgeändert, dass er auf eine flache Schicht von Essig und e Mycodermaschicht ausbreitet und jeden Tag neue Mengen Wein (oder Alkohol)

Essiggährung wird bedeutend beschleunigt, wenn man die alkoholhaltige Flüs-Branntwein) durch Fässer tropfen lässt, welche mit Kohle, Coaks oder Buchen-en gefüllt sind, die man vorher gehörig mit Essigsäure getränkt hat. Der Al-mmt dadurch in eine innigere Berührung mit der Luft, und dem Pilze werden ützpunkte zur Ausbildung geboten. Es genügt den Alkohol 3—4 mal durch-zu lassen um ihn völlig zu säuern (Schnellessigfabrikation). Durch die Oxydation steigert sich die Temperatur im Innern der Fässer auf 38—42°, und ridet daher stets einen Verlust (6%) durch Verdunstung.

Essigsäure erstarrt bei + 16,75° (RÜDORFF, *B.* 3, 390); 17,5° (SONSTADT, *J.*), und siedet bei 118,1° (cor.) (LINNEMANN, *A.* 160, 214). Spec. Gew. = 1,05533

bei 15° (OUDERMANS), = 1,0514 bei 20° (LANDOLT, *J.* 1862, 24); 1,08005 bei 0° *J.* 1847/48, 67); 1,0635 bei 10° (DELFFS, *J.* 1854, 26); = 1,0607 bei 15° (gegen von 4°) (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Essigsäure auf stark erhitztes Chlorzink g zersetzt sich unter Bildung von CO, CO_2, C_2H_4, C_3H_6, Isobutylen und wenig . (LEBEL, GREENE, *Am.* 2, 26). Essigsäure bei 300—350° über Zinkstaub geleitet, Wasserstoff, Aceton, CO und etwas Propylen. Aehnlich verhält sich Essigäther, m daneben noch Äthylen gebildet (JAHN, *M.* 1, 683).

Dampftension der Essigsäure: LANDOLT, *A. Spl.* 6, 157.

Siedep. der wässerigen Essigsäure: ROSCOE, *A.* 125, 325.

Eisessig. Der Dampf der Essigsäure ist ätzend sauer und brennbar. Ea zieht aus der Luft Wasser an. Hierbei tritt bis zu einem bestimmten Punkte C tion und damit Erhöhung des spec. Gewichtes ein.

Specifisches Gewicht der wässrigen Essigsäure.

Gewichtsproc. Essigsäure.	Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsproc. Essigsäure.	Spec. Gew. bei 15°.	Volumproc.	Spec bei
5	1,0067	55	1,0653	1	1,0[illegible]
10	1,0142	60	1,0685	3	1,0[illegible]
15	1,0214	65	1,0712	5	1,0[illegible]
20	1,0284	70	1,0733	10	1,01[illegible]
25	1,0350	75	1,0746	20	1,0[illegible]
30	1,0412	80	1,0748	30	1,0[illegible]
35	1,0470	85	1,0739	40	1,0[illegible]
40	1,0523	90	1,0713	50	1,0[illegible]
45	1,0571	95	1,0660	60	1,0[illegible]
50	1,0615	100	1,0553	70	1,0[illegible]
—	—	—	—	80	1,0[illegible]
—	—	—	—	90	1,0[illegible]
—	—	—	—	100	1,0[illegible]

(OUDEMANS, *Z.* 1866, 750). (DUCLAUX, *A. ch.* [5]

Das Maximum der Dichte liegt bei 0° zwischen 80—82%, bei 15° zwischen 77 und bei 40° zwischen 75—77% Essigsäure, also etwa der Formel $C_2H_4O_2.H_2O$ = $C(OH)_3$ entsprechend (= 77% Essigsäure).

Der Gehalt einer wässerigen Essigsäure lässt sich demnach nur dann vermitt Aräometers bestimmen, wenn die Stärke derselben annähernd bekannt ist.

Reaktionen der Essigsäure. Man kann die Essigsäure bereits an ihre ruche erkennen: — Versetzt man ein trockenes Acetat mit Weingeist und S säure und erwärmt, so tritt der charakteristische Geruch des Essigäthers Eisenchlorid bewirkt in der Lösung eines Alkaliacetats eine blutrothe Färb Concentrirte Lösungen von Alkaliacetaten geben mit Silbernitrat einen Nied von Silberacetat, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystallisirt. — A säureanhydrid mit trockenem Kaliumacetat geglüht, entwickelt durchdringend kodylgeruch.

Quantitative Bestimmung. Freie Essigsäure titrirt man mit Natro Ammoniak) und Curcumatinktur (oder Lackmus), oder Methylanilinviolett (Wi 15, 108). Bei einer wässerigen Essigsäure genügt es den Erstarrungspunkt stimmen (RÜDORFF, *B.* 3, 390; GRIMAUX, *J.* 1873, 24).

Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungs-temp.	Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungs-temp.	Gewichtsproc. Wasser.	Ersta te
0,5	+ 15,65°	13,04	— 0,2°	49,4	— 1[illegible]
1,00	14,8°	17,35	5,1°	61,7	1[illegible]
2,91	11,95°	19,35	7,4°	76,23	[illegible]
4,76	9,4°	23,52	11,7°	79,22	[illegible]
6,54	7,1°	33,56	20,5°	81,89	[illegible]
9,91	3,6°	38,14 44,50	24,0° 22,3°	83,79	[illegible]

Aus verdünnter Essigsäure scheidet sich beim Abkühlen reines Eis aus. A Säure, die 21% Wasser enthält, wird bei 0° reine Essigsäure abgeschieden (So

. 34). Essigsaure Salze (essigsauren Kalk) destillirt man mit Phosphorsäure und las Destillat mit Natron (FRESENIUS, *Fr.* 5, 315; 14, 172), oder man fällt mit Oxalsäure, titrirt das Filtrat mit Natron und bestimmt die überschüssige Oxalles Filtrates durch Fällen mit Kalk (FRESENIUS, *Fr.* 13, 159).

$_2H_4O_2$.HBr (?). Eisessig absorbirt eine dieser Formel entsprechende Menge Bromstoffgas. Beim Hindurchleiten trockener Luft entweichen $^2/_3$ des aufgenommenen asserstoffes (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 734).

$(H_4O_2.Br_2)_4$.HBr. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in mit Bromwasserstoffsättigte Essigsäure (STEINER, *B.* 7, 184; HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 244). Aus ure und Brom bei Gegenwart von wenig (10 Tropfen) Schwefelkohlenstoff (HELL, HÄUSER, *B.* 10, 2102). — Morgenrothe, strahlige Krystalle. Schmelzp.: 39—40°. stechend und die Augen zu Thränen reizend. Aeufserst hygroskopisch und zerh. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in CS_2. Wird durch zersetzt. Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von HBr und Bromessig-

elleicht existiren mehrere Verbindungen von Essigsäure mit HBr und Brom. alls ist obige Verbindung die beständigere (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 727).

$(H_4O_2.Br_2)_4$.HCl (?). Morgenrothe Nadeln oder Prismen sehr unbeständig (HELL, HÄUSER, *B.* 12, 732).

Die essigsauren Salze sind in Wasser löslich. Erhitzt man sie mit Wasser in höherer ratur, so zerfallen sie meist in Essigsäure und Metalloxyd (RIBAN, *B.* 9, 1133). ten der Acetate gegen absoluten Alkohol: KRAUT, *A.* 157, 323. — Die essigsauren n entwickeln, bei der Elektrolyse ihrer wässerigen Lösung, Wasserstoff an dem Kohlensäure und Aethan am anderen Pole. Mit Natronkalk geglüht, geben sie gas.

alze: RAMMELSBERG, *J.* 1853, 436; SCHABUS, *J.* 1854, 433.

$H_4.C_2H_3O_2$. *Darstellung:* BERTHELOT, *Bl.* 22, 440; SMIT, *Bl.* 24, 539. Schmilzt bei RAUT, *J.* 1863, 321). Verliert beim Erhitzen erst Ammoniak und liefert dann ein aus id und Ammoniumbiacetat bestehendes Destillat (KÜNDIG, *A.* 105, 277). Nadeln; äufserst slich in Wasser. Geht schon beim Stehen über Schwefelsäure in saures Salz $NH_4.C_2H_3O_2$ über (KRAUT). Die wässrige Lösung des neutralen Salzes wird in der Medicin (Spiritus Mindereri). Dissociation des Ammoniumacetates: DIBBITS, *J.* 1872, 28; LEEDS, 100). — $2NH_4.C_2H_3O_2.3C_2H_4O_2 + H_2O$. Lange flache Nadeln (BERTHELOT, *Bl.* 24, — $NH_2O.C_2H_4O_2$. Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 87—88° (LOSSEN, *A. Spl.* — LiĀ + $2H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHABUS). Hält $1H_2O$ (RAMMELSBERG, *A.* 56, — LiĀ.$C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 99° (LESCOEUR, *Bl.* 24, 517). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ 89° schmelzenden Tafeln (L.). — NaĀ + $3H_2O$. Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,40 KER, *J.* 1860, 17); = 1,420 (BUIGNET, 1861, 15). Löslich in 3,9 Thln. Wasser bei 6°; Thln. bei 37°; in 1,7 Thl. bei 48° (OSANN). Temperaturerniedrigung beim Lösen in : RÜDORFF, *J.* 1869, 57. — Gefrierpunkt der Lösungen: RÜDORFF, *J.* 1871, 35. — der wässrigen Lösung: LEGRAND, *A.* 17, 36. — Es lösen bei 18° 100 Thle. Alkohol pec. Gew. = 0,9851) 35,9 Thle.; — (0,9528) — 23,5 Thle.; — (0,9088) — 14,6 Thle.; — 3 — 2,1 Thle. krystallisirten Salzes. Die Löslichkeit hängt also vom Wassergehalt des Alab und ist für absoluten Alkohol = 0 (GERARDIN, *J.* 1865, 67). — Schmelzp.: 58°; : 123° (JEANNEL, *J.* 1866, 303); Schmelzp.: 59; Siedep.: 120° (ZETTNOW, *J.* 1871, 548). ikalische Eigenschaften des Natriumacetates: JEANNEL, *J.* 1866, 303. — Wärmeentg beim Lösen des Salzes: THOMSEN, *B.* 6, 712. — Volumänderung beim Lösen: FAVRE, , *J* 1874, 94. — Uebersättigte Lösungen des Natriumacetates: REISCHAUER, *A.* 115, 116; R, *J.* 1867, 391; BAUMHAUER, *J.* 1868, 41. — Tension der wässrigen Lösungen: BABO, 48, 94. — Beim Schimmeln von Natriumacetatlösungen wird Alkohol gebildet (BÉCHAMP, , 438). — Ein Gemisch gleicher Theile Natriumacetat und Kalisalpeter explodirt heftig rhitzen. Aus Natriumacetat, Schwefel und Salpeter kann ein wirksames Schiefspulver llt werden (VIOLETTE, *J.* 1871, 1028).

c. Gew. der wässrigen Natriumacetatlösung (FRANZ, *J.* 1872, 51). (Bei 17,5° gegen von 4°).

lt an $NaC_2H_3O_2$.	Spec. Gew.	Gehalt an $NaC_2H_3O_2$.	Spec. Gew.
5%	1,0292	20%	1,1074
10%	1,0538	25%	1,1374
15%	1,0802	30%	1,1706

e Lösung — 1,1842.

Bei anhaltendem Einleiten von CO_2 in eine gesättigte, wässrige Natriumacetatlösung Essigsäure ausgetrieben und $NaHCO_3$ gebildet (SETSCHENOW, *B.* 8, 540).

Saure Natriumacetate: $Na\bar{A}.C_2H_4O_2$. Kubische Krystalle (VILLIERS, *Bl.* 29, 30, 175). — $Na\bar{A}.2C_2H_4O_2$. Lange Nadeln (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). Hält 1 H_2O (VILLI *Bl.* 29, 153). VILLIERS (*Bl.* 30, 153) beschreibt noch 3 andere Salze: $5Na\bar{A}.4C_2H_4O_2$ $6H_2O$. — $4Na\bar{A}.C_2H_4O_2 + 11H_2O$ und $5Na\bar{A}.2C_2H_4O_2 + 13H_2O$.

Doppelsalze mit Natriumformiat $NaCHO_2.2CH_2O_2 + NaC_2H_3O_2.2C_2H_4O_2$ (LESCO *Bl.* 23, 260). — $Na.CHO_2 + NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$ (FITZ, *B.* 13, 1315). — $K.C_2H_3O_2$. Zerfl krystallisirt schwer. Löslich in 0,531 Thln. Wasser bei 2°; in 0,437 Thln. bei 13,9°; in Thln. bei 62° (OSANN). Eine siedend gesättigte Lösung hält auf 1 Thl. Salz 0,125 Thl. W und siedet bei 169° (BERZELIUS). Löslich in 3 Thln. kaltem und in 2 Thln. heißem, luten Alkohol (DESTOUCHES). Aus der Lösung des Salzes in Alkohol (von 97—100%) durch CO_2 viel K_2CO_3 gefällt, indem gleichzeitig Essigäther gebildet wird (PELOUZE, *A.* 5, — Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumacetat werden Pol Aethan, Aethylen C_2H_4 und die Aethylester der Ameisen-, Essig- und Kohlensäure schieden (KOLBE, KEMPF, *J. pr.* [2] 4, 46). — Siedep. der wässrigen Lösungen: LESC *A.* 17, 37. — $K.\bar{A}.C_2H_4O_2$. Prismen. Schmelzp.: 148°. Kommt bei 200° ins Kochen zerfällt dabei in neutrales Acetat und Essigsäure (Darstellung von reinem Eisessig [MEL *A.* 52, 274]). — $K\bar{A}.2C_2H_4O_2$. Zerfließliche Blättchen. Schmelzp.: 112°. Zersetzt sich 170°. Spec. Gew. = 1,40 (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). — $Rb.C_2H_3O_2$. Blättchen (GRAH *J.* 1863, 184). — $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 501 $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Kleine, dünne Nadeln (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). Leicht löslich in W Wird daraus durch Alkohol als Gallerte gefällt, die nach 24 Stunden krystallinisch wird (W *J.* 1860, 309). — Verhalten gegen Cyanquecksilber in der Hitze: NACHBAUR, *A.* 110, 30

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 17,5° (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 296).

% an $Ca(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew.	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew.
5	1,0330	—	1,0436
10	1,0492	—	1,0758
15	1,0666	—	1,1120
20	1,0874	—	1,1522
25	1,1130	—	1,1952
30	1,1426	—	1,2402
35	—	—	1,2954
40	—	—	1,3558

$Cl.Ca(C_2H_3O_2) + 5H_2O$ (FRITZSCHE, *P.* 28, 123). Krystallisirt monoklin (HANDL, *J.* 1 438). — $Ca\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 175). — $Sr(C_2H_3O_2)_2$. Krystallisirt bei 15 $^1/_2H_2O$ und bei großer Kälte mit $4H_2O$ in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH). — NO $C_2H_3O_2 + 1^1/_2H_2O$ (HAUER, *J.* 1858, 281). Krystallisirt triklin (ZEPHAROVICH, *J.* 1860, — $Sr\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — $3Sr\bar{A}_2.4C_2H_4O_2 + 6H_2O$. — $2Sr\bar{A}_2.3C_2H_4O_2 + 1^1/_2H_2O$ (VILL *Bl.* 30, 176). — $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Platte Säulen (MITSCHERLICH); trikline Krystalle (*B.* 13, 1316). Spec. Gew. = 2,19 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17), und wasserfrei = (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). — Krystallisirt bei 0° mit $3H_2O$ in monoklinen Säulen (MITSC LICH; RAMMELSBERG). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Gew. der wässrigen Lösungen (s. oben). — Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 187 — Lösungswärme: THOMSEN, *J.* 1873, 67, 68; BERTHELOT, *J.* 1873, 77). — $NO_3.BaC$ $+ 4H_2O$ (LUCIUS, *A.* 103, 113). — $Ba\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — $Ba\bar{A}_2.2C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (LIERS, *Bl.* 30, 177). — $Zn\bar{A}_2 + 3H_2O$. Monokline Blättchen (RAMMELSBERG). Spec. = 1,718 (BOEDECKER). Sehr leicht löslich in Wasser. Volumänderung beim Lösen: FA VALSON, *J.* 1874, 95. — Schmilzt (wasserhaltig) bei 235—237° und wasserfrei bei 241— Sublimirt in (wasserfreien) Krystallen, namentlich bei vermindertem Drucke (FRANCHIMON 12, 11). — Verhalten in der Hitze: VÖLCKEL, *A.* 34, 220. — Wird in der Medicin benutzt Aus der wässrigen Lösung wird durch H_2S alles Zink gefällt (Trennung des Zinks vom Mangan u. s. w.). — $Zn\bar{A}_2.NH_3 + H_2O$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). — $Cd\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mono Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 502; HANDL, *J.* 1859, 325). — $Hg_2\bar{A}_2$. Schuppen (LEFORT, *A.* 56, Löslich in 133 Thle. Wasser von 12—15° (GAROT). Entwickelt bei 250—300° Essigsäure Aceton (HEINTZ, *J.* 1856, 485). — $Hg\bar{A}_2$. Tafeln. Löslich in 4 Thln. Wasser bei 10° (GA in 2,75 Thln. bei 19°; in 1 Thl. kochendem Wasser (STROMEYER); löslich unter theilweiser setzung in 17,7 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,811) bei 19° (STROMEYER). — $Hg\bar{A}_2.2NH_3$ Rechtwinklige Tafeln (HIRZEL, *J.* 1851, 437). — $Hg\bar{A}_2.HgS$. Weißes, krystallinisches Pu Giebt beim Behandeln mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) ein amorphes, orangefarbenes Pu $Hg\bar{A}_2.2HgS.Hg(NH_2)_2$ (PALM, *J.* 1862, 220).

...as neutrale Aluminiumacetat (Rothbeize für den Kattundruck und Wollenfärberei) ...r in Lösung bekannt und wird durch Vermischen von Aluminiumsulfat und Bleiacetat ...t. (Diese Lösung wird auch zur Darstellung wasserdichter Zeuge benutzt.) Wird eine ...g des neutralen Acetats unter 38° rasch verdampft, so hinterbleibt ein in Wasser lösliches $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 4H_2O$. Bei längerem Stehen dieser Lösung in der Kälte fällt ein un...es Salz: $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 5H_2O$, und beim Kochen sofort das ebenfalls unlösliche Salz ...$_2H_3O_2)_4O + 2H_2O$ nieder (CRUM, *A.* 89, 156). — Durch längeres Stehen einer Lösung von ...iniumacetat (von 8—9° BAUMÉ) erhielt TISSIER (*J.* 1858, 282) einen krystallinischen Nieder...g $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 6H_2O$, der sich nicht in Wasser und nur wenig in verdünnten Säuren ... — $CeÄ_3 + 1^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 187). Kleine Nadeln, in heißem Wasser ...er löslich als in kaltem. — $Ce_3(C_2H_3O_2)_2O_3(OH)$ (ERK, *J.* 1870, 324). — $EbÄ_3 + 4H_2O$ ...SEN, *B.* 6, 712). — $TlÄ_3$. Nadeln (CROOKES, *J.* 1863, 255). Krystallisirt mit $1^1/_2H_2O$ in ...ischen Tafeln (WILLM, *J.* 1865, 254) und aus absolutem Alkohol mit $^1/_2H_2O$ (CARSTAN... *J.* 1867, 281). — $Tl.Ä.C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 64° (LESCOEUR, *Bl.* 24, 516). — $LaÄ_3 + 3H_2O$. ...n (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — Das basische Lantanacetat wird durch Jod in... blau gefärbt (DAMOUR, *A.* 101, 365).

$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Bleizucker, Saccharum Saturni. — *Darstellung.* Wird am ...ilhaftesten durch Lösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt. War hierbei eine gefärbte ...benutzt worden, so genügt es, der genügend concentrirten Lösung etwas Schwefelwasserstoff...r hinzuzusetzen, um die beigemengten Farbstoffe niederzuschlagen (WICHMANN, *J.* 1853, ... — Gekörntes Blei oder dünne Bleiplatten bei Luftzutritt mit Essigsäure zu behandeln, ist, ...erlustes an Säure wegen, weniger vortheilhaft. — Monokline Krystalle. Spec. Gew. = ... (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, un...i in kaltem, absolutem Alkohol. Löslich in 15—16 Thln. (von 80%) bei 19° (PLÖCHL, 1646). Durch anhaltendes Behandeln mit absolutem Alkohol wird dem Salze alles Krys...ser entzogen (PAYEN, *A.* 25, 116). — Eine bei 15° gesättigte, wässrige Lösung hält im 387,623 g Salz und zeigt ein spec. Gew. = 1,236673 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 14% (OUDEMANS, *J.* 1868, 29):

...krystall. Salz	Spec. Gew.	% krystall. Salz	Spec. Gew.
1	1,0057	20	1,1399
5	1,0317	25	1,1808
10	1,0659	30	1,2248
15	1,1018	33	1,2525

...ösungswärme des Bleizuckers: THOMSEN, *J.* 1873, 66; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Dis...n der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28.

Bleizucker schmilzt bei 75°. Verliert im Vacuum über Vitriolöl alles Krystallwasser. Aus ...wässrigen Bleizuckerlösung wird durch CO_2 um so mehr $PbCO_3$ gefällt, je verdünnter die ...g ist. Und umgekehrt: je stärker eine Essigsäure ist, um so mehr löst sie Bleicarbonat ...oy, *A.* 20, 177). — Aus concentrirter wässriger Bleizuckerlösung wird durch NH_3 allmäh...lisches Salz gefällt; gießt man aber die Bleizuckerlösung in überschüssiges concentrirtes ...iak so wird $Pb(OH)_2$ gefällt (PAYEN).

$ClPb.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von frischgefälltem Chlorblei mit Bleizucker ...essigsäure auf 180° (CARIUS, *A.* 125, 87). — Monokline Prismen. Schwer, aber unzersetzt ... in Eisessig. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in $PbCl_2$ und das in Wasser leicht lös...Salz $Pb(C_2H_3O_2)_2.ClPb(C_2H_3O_2) + 3H_2O$, welches krystallisirt und durch Eisessig wieder ...$Pb.C_2H_3O_2$ übergeführt wird. — $Br.PbC_2H_3O_2$, kleine monokline Krystalle (C.) — J.Pb. ...$_2$. kleine monokline Krystalle. — $Pb.Ä_2 + NaÄ + 1^1/_2H_2O$, monokline Krystalle (RAM...BERG, *J.* 1855, 503). — $2PbÄ_2.PbCl_2.2NaÄ.2NaCl + 2H_2O$ (?) (NICKLES, *J.* 1863, 331). $Ä_2.2PbO.4KÄ$ (TADDEI, *J.* 1847/48, 548).

...oppelsalz mit Bleiformiat $CHO_2.Pb_2(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst ... Bleiformiat und 3 Thle. Bleizucker in möglichst wenig heißem Wasser (PLÖCHL, *B.* 13, ... — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

...asische Bleiacetate $OH.Pb_2(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Man übergießt Bleizucker ...alt mit absolutem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heißem, absolutem Al...ol (PLÖCHL, *B.* 13, 1647). — Perlmutterglänzende, sechsseitige Täfelchen. Leicht löslich ...ser, schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in Blei...und ein basischeres Salz. — $PbA_2.PbO + 2H_2O$, Bleiessig, (*Acetum Saturni*). Wird ...Auflösen von Bleiglätte in Bleizuckerlösung und Abdampfen bei gelinder Wärme in Nadeln ...t. Die Auflösung der Glätte erfolgt besonders schnell, wenn die Bleizuckerlösung in einer ...hale zum Sieden erhitzt wird (ROCHLEDER, *J.* 1858, 283). — Hält nur $1H_2O$ (WITT-

STEIN, *A.* 52, 253). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol von 90%. **Reagirt** wird durch CO_2 zerlegt. Eine mit Alkohol vermischte Lösung von Bleiessig **ist das** GOULARD'sche Wasser, welche meist trübe ist, wegen des darin **suspendirten Blei** (Zuweilen enthält der Niederschlag aber auch $PbSO_4$, wenn bei der **Bereitung des Blei** schwefelsäurehaltiges Wasser benutzt worden war.) — $Pb\bar{A}_2.2PbO + H_2O$. *Darstellun* Lösen von PbO in Bleizucker. Durch Vermischen einer Lösung des **neutralen Salzes** wird das Salz in seideglänzenden Nadeln erhalten (PAYEN, *A. ch.* [4] 8, 6; **LÖWE, *Z.* 18** Löslich in 5,55 Thln. Wasser bei 100° (PAYEN, *A.* 25, 124). **Unlöslich in absolutem** Beim Erhitzen von Bleizucker auf 280° oder durch Auflösen von PbO in **Bleizucker** Salz $2Pb\bar{A}_2.PbO$ entstehen (PAYEN, SCHINDLER), — und durch Behandeln **von Bleizuc** mit überschüssigem Ammoniak (BERZELIUS) ein Salz $Pb\bar{A}_2.5PbO + 3H_2O$. **Weder W** noch LÖWE vermochten diese beiden Salze darzustellen.

Essigsaures Chromoxyd krystallisirt in hexagonalen Blättchen (SCHABUS). — Cr(+ H_2O, grüne Krystalle; — $Cr(C_2H_3O_2)_2(OH)$ (SCHIFF, *A.* 124, 168); — $Cr(C_2H_3$ + $3H_2O$; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + H_2O$, grüne Blätter; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_5(NO_3)$ + $Cr_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)O$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 531). — $[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]_2O.2CrO_3$ · (ETARD, *Bl.* 27, 250).

$UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ (PÉLIGOT, *A.* 41, 149; WERTHEIM, *Berz. Jahresb.* 24, 212) bische Krystalle (SCHABUS). Krystallisirt unter + 10° mit $3H_2O$ in **Quadratoktaëd** Verliert bei 100° nur $1H_2O$ und den Rest erst bei 275°. **Leicht löslich in Wasser und** Bildet sehr leicht Doppelsalze (WERTHEIM; WESELSKY, *J.* 1858, 282). — $UrO_2\bar{A}_2.NH_4\bar{A}$ · — $UrO_2\bar{A}_2.Na\bar{A}$, regelmäſsige Tetraëder. Spec. Gew. = 2,55 (BOEDEKER); — $UrO_2\bar{A}$ H_2O, quadratische Prismen (vgl. SCHABUS). — $2UrO_2\bar{A}_2.Mg\bar{A}_2 + 8H_2O$ (WRT.). K mit $12H_2O$ in rhombischen Krystallen (WESELSKY). — $2UrO_2\bar{A}_2.Ca\bar{A}_2 + 8H_2O$)V $UrO_2\bar{A}_2.Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WES.); — $2UrO_2.\bar{A}_2.Ba\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WRT.); — $2UrO_2.\bar{A}_2.Zn\bar{A}_2$ (WRT.). Hält $7H_2O$ (WES.); — $2UrO_2\bar{A}_2.Cd\bar{A}_2 + 5H_2O$ (WES.); — $UrO_2\bar{A}_2.Pb\bar{A}_2 + 6H_2$ $Mn\bar{A}_2 + 4H_2O$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG, HAUER, HOCHSTETTER, *J.* 1855, Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Aus der erwärmten wässrigen Lösung wi Chlor oder Brom alles Mangan als Superoxyd gefällt (Trennung des Mangans von den E Dieselbe Reaktion wird in der Färberei ausgeführt. (Bisterbraun). — $2UrO_2\bar{A}_2.Mn\bar{A}_2$ · (WESELSKY, *J.* 1858, 283). — $Mn\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — $Fe\bar{A}_2$ monokline Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 501); — $Fe\bar{A}_3 + 2H_2O$. Scheidet sich Lösung des neutralen Acetates bei Winterkälte in dunkelrothen Blättchen ab, die an de einem ockergelben Pulver zerfallen (E. MAYER, *J.* 1856, 487). — Beim Verdunsten d im Vacuum oder an der Luft bei niederer Temperatur hinterbleibt ein Salz $Fe(C_2H$ (MAYER). Erhitzt man die Lösung des neutralen Acetates längere Zeit zum Kochen, so Eisen als Oxydhydrat gefällt (Trennung des Eisenoxyds von Mangan, Zink, Kobalt, Auch aus einer blos nahe zum Sieden erhitzten Lösung wird durch etwas Schwefels Alkalisulfat alles Eisen gefällt (PÉAN, *J.* 1855, 402). Durch Untersuchung des Spekt Lösungen hat BETTENDORFF (*Z.* 1866, 641) nachgewiesen, dass Kaliumacetat und Ei sich vollständig umsetzen in KCl und Eisenoxydacetat. — Magnetismus der Lösungen v oxydacetat und daraus abgeleiteter Gehalt der Lösung an colloïdalem Eisenoxyd: WI *J. pr.* [2] 9, 161. — Die Lösung des Eisenoxydacetates findet in der Medicin Verwe $Fe(C_2H_3O_2)_2(OH)$, amorph, löslich in Wasser und Alkohol (OUDEMANS, *J.* 1858, $Fe_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_4.2Fe_2O_3$ (SCHEURER, *Bl.* [1863] 5, 345). — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4Cl_2 + 3H$ lichrothe Prismen (SCHEURER). — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3Cl_2(OH) + 3H_2O$ (SCHEURER, *A. ch.* [3] 63 $Fe_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)_2 + 6H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + 4H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)_4$ — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)(OH)_2 + 2H_2O$ (SCHEURER, *J.* 1861, 307); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(N$ + $8H_2O$ (SCH., *Bl.* [1863] 5, 344).

Doppelsalz mit Eisenoxydformiat: $Fe_2(CHO_2)_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)(HO) + 5H_2O$ RER, *Bl.* 5, 348). — $Co\bar{A}_2 + 4H_2O$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG). Spec. Gew. bei 15,7° (STALLO, *B.* 11, 1505); — $2UrO_2\bar{A}_2.Co\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1858, 28 $6H_2O$ (RAMMELSBERG, *J.* 1872, 259). — $Ni\bar{A}_2 + 4H_2O$, monokline Krystalle (RAMM SCHABUS). Spec. Gew. = 1,7443 bei 15,7° (STALLO); — $2UrO_2\bar{A}_2.Ni\bar{A}_2 + 7H_2O$ (W — $Rh(C_2H_3O_2)_3 + 2^1/_2H_2O$ (CLAUS, *J.* 1860, 213).

$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, (destillirter oder krystallisirter Grünspan). *Dar* Durch Lösen von basischem Grünspan oder von CuO in Essigsäure. Dunkelblaugrüne, n Säulen (SCHABUS). Spec. Gew. = 1,914 (GEHLEN). Löslich in 13,4 Thln. kalte (GEHLEN); in 5 Thln. kochendem Wasser und in 14 Thln. kochendem Weingeist (Die wässrige Lösung verliert beim Kochen Essigsäure. Bei der trocknen Destillation entweichen Essigsäure und Aceton. Aus der wässrigen Lösung wird durch SO_2 Kupf sulfit gefällt (PÉAN, *J.* 1853, 373; PARKMANN, *J.* 1861, 312). Krystallisirt bei niedr peratur mit $5H_2O$ in kleinen rhombischen Säulen (WÖHLER, *A.* 17, 137). — $Cu\bar{A}_2$.. (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — Verhalten des Kupferacetates: ROUX, *A.* 60, 316. — Lösur

...ANN, *J.* 1873, 67; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Blauer Grünspan $Cu(C_2H_3O_2)(OH) + {}_5H_2O$. Wird im Großen dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essiggährung ...gegangenen Weintrestern. — Blaue Schuppen und Nadeln. Zersetzt sich beim Behandeln ... Wasser in neutrales und basisches Salz (BERZELIUS). — Der grüne Grünspan ist nach ...ZELIUS ein Gemenge von basischen Salzen (wesentlich $2Cu\bar{A}_2.CuO$) mit bis zu 50% CuO. ... wird dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essig getränkten Flanelllappen. $2Cu\bar{A}_2.CuO + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem ... und Verdunsten der Lösung; durch Versetzen einer kochenden Lösung des neutralen Salzes ... NH_3, so lange der Niederschlag sich noch löst. — Bläuliche Schuppen oder Pulver (BER...). — $Cu\bar{A}_2.2CuO + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). *Bildung.* Bleibt beim Behandeln von blauem Grünspan ... kaltem Wasser ungelöst zurück; beim Versetzen der kochenden Lösung des neutralen Salzes ... NH_3 (BERZELIUS); scheidet sich auch beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser oder ...hol aus (ROUX, *A.* 60, 316). — Hellblaue Schuppen; hellgrünes, schweres Pulver; körniger, ...spangrüner Niederschlag. (Das so sehr verschiedene Aussehen eines und desselben Salzes ... wohl auf einen wechselnden Wassergehalt zurückzuführen.) — $Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. ...fe, rhombische Oktaëder (SCHIFF, *A.* 123, 43). — $Cu\bar{A}_2 + 4K\bar{A} + 12H_2O$. Blaue, quadra... Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503). — $Ca\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 8H_2O$. Große, dunkelblaue, ...tische Säulen (ETTLING, *A.* 1, 296; SCHABUS, *J.* 1850, 393). — $2HgCl_2.Cu\bar{A}_2CuO$. Tief... Halbkugeln (WÖHLER, *A.* 53, 142). — $2UrO_2\bar{A}_2.Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Krystalle (RAM...BERG, *J.* 1872, 259).

Schweinfurter Grün $C_2H_3O_2.Cu(AsO_2).Cu(AsO_2)_2$. — *Darstellung.* Man rührt 10 Thle. ...span mit Wasser von 50—55° zum dünnen Brei an, trägt denselben rasch in eine kochende ... von 8 Thln. arseniger Säure in 100 Thln. Wasser ein und setzt noch etwas Essigsäure hinzu ...MANN, *A.* 12, 92). — Grünes Krystallpulver, unlöslich in Wasser. Feste Alkalien scheiden ... Kupferoxydhydrat ab, welches aber beim Kochen in Oxyd und dann in rothes Oxydul ..., indem gleichzeitig die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird.

$AgC_2H_3O_2$. Glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Spec. Gew. = 3,1281 (LIEBIG, ...BACHER, *A.* 38, 138). Löslich in 97,84 Thln. Wasser von 14° (FITTIG, KACHEL, *A.* ... 292). Hinterlässt beim Glühen reines Silber. — Bromdampf zerlegt trocknes Silbersalz in ... AgBr und Methylbromid (?) (BORODIN, *A.* 119, 123). — Jod wirkt beim Erwärmen heftig ... und bildet AgJ, CO_2, Methylacetat, Acetylen, Wasserstoff und Essigsäure. 1. $2CH_3CO_2Ag + J = CH_3CO_2.CH_3 + 2AgJ + CO_2$. 2. $4CH_3CO_2Ag + 4J = C_2H_2 + H_2 + 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + ...AgJ$. In wässriger Lösung entstehen AgJ, $AgJO_3$ und Essigsäure $6AgC_2H_3O_2 + 6J + 3H_2O = ...AgJ + AgJO_3 + 6C_2H_4O_2$ (BIRNBAUM, *A.* 152, 111). Lösungswärme des Silberacetates: BER...OT, *J.* 1873, 77 und 94. Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28. — $UrO_2(C_2H_3O_2)_2$. ...H_3O_2) + H_2O. Quadratische Prismen (WERTHEIM, *Brzl. Jahresb.* 24, 214).

Methylester $CH_3.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Man destillirt 3 Thle. Holzgeist mit 14,5 Thln. ...wertem Bleizucker und 5 Thle. concentrirter Schwefelsäure (KOPP, *A.* 55, 181). — Ange... ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 56,3°; spec. Gew. = 0,9562 bei 0° (KOPP, ..., 217). — Chlor wird von Methylacetat in der Kälte absorbirt unter Bildung von ...$CO_2.CH_2Cl$, einer bei 115—116° (i. D.) siedenden Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,1953 bei ..., welche durch Wasser in HCl und Essigsäure zersetzt wird. Mit alkoholischem Kali... erhält man daraus Methylendiacetat $CH_2(C_2H_3O_2)_2$ (HENRY, *B.* 6, 739). Bei ...er Einwirkung von Chlor auf Methylacetat entsteht $CH_3.CO_2.CHCl_2$; flüssig; Siedep.: ...148°; spec. Gew. = 1,25; zerfällt mit Wasser in HCl, Essigsäure und Ameisensäure ...AGUTI, *A.* 32, 47). Durch anhaltendes Chloriren im Sonnenlicht erhält man Per...rmethylacetat $C_3Cl_6O_2$, identisch mit Perchloräthylformiat. — Brom wirkt in der ... nicht auf Methylacetat; beim Erhitzen auf 170° werden Brommethyl und Brom...säuren gebildet (GRIMAUX, *B.* 7, 736, 738). — Natrium zersetzt das Methylacetat in ...geist und acetylessigsaures Methyl: $2CH_3.CO_2.CH_3 = CH_3.OH + CH_3CO.CH_2.CO_2.CH_3$ ...YDER, *Z.* 1866, 454).

Aethylester (Essigäther) $C_2H_5.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Man mengt 130,5 Thle. ...entrirte Schwefelsäure mit 65,5 Thln. Weingeist (90%), giebt allmählich 100 Thle. ent...ertes Natriumacetat hinzu und destillirt aus dem Wasserbade. — Man erwärmt concentrirte ...efelsäure auf 130° und lässt allmählich ein Gemisch von 60 Thln. Eisessig und 46 Thln. ...hol 93% zufließen (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1177; PABST, *Bl.* 33, 350, empfiehlt gleiche ...en Essigsäure von 93% und Alkohol von 96% anzuwenden). Der überdestillirte Aether ... mit Sodalösung geschüttelt und mit Chlorcalcium entwässert. Völlig rein wird der Aether ... durch Destillation über Natrium erhalten (GEUTHER, *J.* 1863, 323). — Angenehm riechende ...igkeit. Siedep.: 72,78° (GEUTHER); spec. Gew. = 0,9051 bei 0° (FRANKENHEIM), ...,8981 bei 15° (Wasser von 4° = 1, MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Löslich in 17 Thln. ...er bei 17,5°; 28 Thle. Essigäther lösen 1 Thl. Wasser. Durch eine glühende Röhre ...rt, zerfällt der Essigäther in Aethylen und Essigsäure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9,

325). — Wird von Kalk (CaO) bei 200° völlig absorbirt, wahrscheinlich nach der Gl $2C_4H_8O_2 + 2CaO = Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(C_2H_5O)_2$. Beim Erhitzen mit BaO auf 250 entstehen Buttersäure und andere Produkte (LIUBAWIN, Ж. 12, 134). — Essigäth einigt sich direkt mit $^1/_2$, 1 und 2 Mol. Titanchlorid zu krystallisirten Verbindunge MARÇAY, J. 1873, 515). Essigäther verbindet sich mit Brom zu $2(CH_3.CO_2.C_2H_5).Br_2$ (Siedep.: 40—45° im Vacuum) und $CH_3.CO_2.C_2H_5.Br_2$ (flüssig, zerfällt bei 140 in C_2H_5Br, HBr und $CH_2Br.CO_2H$. SCHÜTZENBERGER, B. 6, 71; CRAFTS, A. 1ž Erhitzt man Essigäther mit 4 Atomen Brom auf 160°, so erhält man C_2H_4Br, we bromtes Bromäthyl, eine sehr kleine Menge $CHBr_2.CO_2.C_2H_4Br_2$ und Dibromess (CARIUS, B. 3, 336; STEINER, B. 7, 506; URECH, B. 13, 1690). Chlor und Essi SCHILLERUP, A. 111, 129.

Natrium spaltet den Essigäther in Alkohol und Acetylessigsäureester. Ebens Natriumalkoholat bei 130° (GEUTHER, Z. 1868, 652).

Essigsaures Trichloräthyl $CHCl_2.CHCl.C_2H_3O_2$. Siehe Chloracetylaldeh

Perchloressigsäureäthyläther $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2$. Siehe Trichloressigsäure.

Bromderivate des Essigäthers. Siehe Aldehyd.

Der Essigäther wird in der Medicin benutzt.

Propylester $C_3H_7.C_2H_3O_2$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 102°; spec = 0,910 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, A. 153, 262; ROSSI, A. 159, 81), = 0,8992 (LINNEMANN, A. 161, 30).

2. Isopropylester. Siedep.: 90—93° (FRIEDEL, A. 124, 327).

Butylester $C_4H_9.C_2H_3O_2$. 1. Normalbutylester. Siedep.: 124,4° (LINNEMA 161, 193); spec. Gew. = 0,9000 (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 170), = 0,8768 bei 23° (MANN).

2. Isobutylester. Siedep.: 116,5°; spec. Gew. = 0,9052 bei 0° (PIERRE, P A. 163, 282).

3. Mit secundärem Butyl. Siedep.: 111—113° (LUYNES, J. 1864, 501); spe = 0,892 bei 0° (LIEBEN, A. 150, 112).

4. Mit tertiärem Butyl. Siedep.: 93—96° (BUTLEROW, A. 144, 7).

Amylester $C_5H_{11}.C_2H_3O_2$. 1. Mit Normalamyl. Siedep.: 148,4° bei 737 mm Gew. = 0,8963 bei 0°, = 0,8792 bei 20° (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 74).

2. Mit Isoamyl (*Fuselöl*). Siedep.: 137,6° bei 745 mm (KOPP), 138,6° bei 7 (inaktiv, BALBIANO), 140° (SCHORLEMMER, J. 1866, 527); spec. Gew. = 0,8837 = 0,8762 bei 15° (Wasser von 4° = 1; MENDELEJEW, J. 1860, 7). Giebt beim E mit absolutem Alkohol auf 240° Essigsäureäthylester (FRIEDEL, CRAFTS, A. 133, ;

3. Methylpropylcarbinolester. Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 0,9222 (WÜRTZ, A. 148, 132); Siedep.: 130—135° (FRIEDEL, Z. 1869, 476), 134—137° (S LEMMER, A. 161, 269).

4. Methylisopropylcarbinolester. Siedep.: 125° (WÜRTZ, A. 129, 367).

5. Diäthylcarbinolester. Siedep.: 132° bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,909 (WAGNER, SAYTZEW, A. 175, 366).

6. Dimethyläthylcarbinolester. Siedep.: 124—124,5° bei 749 mm; spec = 0,8909 bei 0°, = 0,8738 bei 19° (FLAVITZKY, A. 179, 348).

Hexylester $C_6H_{13}.C_2H_3O_2$. 1. Mit Normalhexyl (aus Heracleumöl). Siede bis 170° (i. D.); spec. Gew. = 0,889 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, A. 163, 1

2. Aus gechlortem Diisopropyl. Siedep.: 155—160° (SILVA, B. 6, 147).

3. Methylbutylcarbinolester (aus Mannit). Siedep.: 155—157° (cor.); spe = 0,8778 bei 0° (ERLENMEYER, WANKLYN, A. 135, 150; LIEBEN, A. 178, 20).

4. Aethylpropylcarbinolester. Siedep.: 149—151° (OECHSNER, B. 9, 19

5. Ester des Pinakolinalkohols. Siedep.: 140—143° (FRIEDEL, SILVA, J. 18

6. Aus gechlortem (Petroleum-)Hexan (Siedep.: 68°). Siedep.: 145° (PELOUZ HOURS, J. 1863, 527).

Heptylester $C_7H_{15}.C_2H_3O_2$. 1. Aus gechlortem Petroleumheptan (Siede Siedep.: 179—180° (SCHORLEMMER, A. 127, 315).

2. Aus Oenanthylalkohol. Siedep.: 191,5° bei 758,5 mm. Spec. Gew. = 0, 16° (CROSS, A. 189, 4).

Methylpentylcarbinolester. Siedep.: 169—171° (SCHORLEMMER, A. 188, 254).

Methylisoamylcarbinolester. Siedep.: 166—168°; spec. Gew. = 0,8595 bei 23°, gen Wasser von 17,5° (ROHN, A. 190, 312).

Octylester $C_8H_{17}.C_2H_3O_2$. 1. Mit Normaloctyl, aus Heracleumöl. Siedep.: 206 bis 8°; spec. Gew. = 0,8717 bei 16°. Bildet den Hauptbestandtheil des Oeles der Früchte n Heracleum spondylium (ZINCKE, A. 152, 2).

2. Mit secundärem Octyl (Methylhexylcarbinol, aus Ricinusöl). Siedep.: 193° BOUIS, J. 1855, 526).

3. Aus Caprylenhydrat. Siedep.: 163—180°; spec. Gew. = 0,822 bei 0° (CLERMONT, 1868, 492).

4. Aus Petroleumoctan. Siedep.: 190—195° (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 529).

Nonylester $C_9H_{19}.C_2H_3O_2$. 1. Aus Petroleumnonan. Siedep.: 208—212° (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 529).

2. Essigsaures Nonyl (aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium). Siedet bei 8—213° (LOURENÇO, AGUIAR).

Decylester $C_{10}H_{21}.C_2H_3O_2$ (Isocaprinalkohol, aus Isovaleraldehyd und Na. BORO-, J. 1864, 338). — Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,883 bei 0°. — Das Acetat des ylalkohols, aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium, siedet bei 228—235° (LOURENÇO, AGUIAR).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_2H_3O_2$ (aus Wallrath). Nadeln. Schmelzp.: 18,5° (BECKER, A. 102,); Siedep.: 220—225° bei 202,5 mm; spec. Gew. = 0,858 bei 20° (DOLLFUS, A. 131, 284).

Isocerylester $C_{27}H_{55}.C_2H_3O_2$. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 57° (KESSEL, B. 2114).

Propionsäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5.CO_2H$.

Vorkommen. In den Früchten von Gingko biloba (BÉCHAMP, A. 130, 364); im Schweiße; im Holzessig (ANDERSON, J. 1866, 310; BARRÉ, J. 1869, 515). — *Bildung.* der Oxydation des Metacetons mit Chromsäure (GOTTLIEB, A. 52, 121) — daher r Metacetonsäure genannt; beim Gähren des Glycerins mit Hefe (REDTENBACHER, 57, 174) und bei der Oxydation des Glycerins durch Ozon in Gegenwart von Alkali P. A. 125, 211); beim Schmelzen von Angelikasäure mit Aetzkali (CHIOZZA, A. 86, ; aus Akrylsäure und Natriumamalgam (LINNEMANN, A. 125, 317); bei der Reduktion Milchsäure durch Jodwasserstoff (LAUTEMANN, A. 113, 217); bei der Oxydation von riansäure mit $KMnO_4$ (NEUBAUER, A. 106, 67); Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ zerfällt, in wart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propionsäure (SEEKAMP, A. 133, aus Natriumäthyl und Kohlensäure (WANKLYN, A. 107, 125); beim Erhitzen von yl, Zink und trockener Pottasche auf 170° (KOLBE, A. 113, 298); aus Kohlen- und Natriumalkoholat entsteht bei 100° sehr wenig Propionsäure (HAGEMANN, B. 7); lässt man die Einwirkung bei 160—190° vor sich gehen, so entstehen namhafte n Propionsäure, neben Ameisensäure und Essigsäure (FRÖLICH, A. 202, 290); beim n von Natriumoxalat mit trockenem Natriumalkoholat (VAN'T HOFF, B. 6, 1107); der durch gewisse Spaltpilze bewirkten Gährung von milchsaurem (oder äpfel-) Kalk (FITZ, B. 11, 1896; B. 12, 479; vergl. STRECKER, A. 92, 80).

Darstellung. 1. Durch Oxydation von Propylalkohol mit Chromsäure. Man mengt 400 g $K_2Cr_2O_7$ mit 1 l Liter Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt, unter fortwährendem Kühlen, erkaltetes Gemisch von 122 g Propylalkohol, 500 g H_2O und 500 g H_2SO_4 in kleinen Anlen hinzu. Die gebildete Propionsäure wird abdestillirt, an Natron gebunden und das trockne natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist (PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 28, 75).

2. Cyanäthyl wird mit Schwefelsäure, welche zuvor mit $^3/_7$ ihres Gewichts Wasser vermischt in kleinen Antheilen versetzt und nach zwölfstündigem Stehen 6 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und zerlegt das trockne Natriumpropionat durch gasförmige Salzsäure (LINNEMANN, A. 148, 251). BECKURTS, OTTO (B. 10, 262) wenden auf 1 Thl. Cyanäthyl 3 Thle. eines Gemenges von 3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. Wasser an. Die Säure wird abgehoben und direkt destillirt.

3. 60 g Jod werden in 140 ccm Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff in HJ übergeführt, mit 60 g syrupdicker Milchsäure vermischt und 100 g Flüssigkeit abdestillirt. Den Rückstand kocht man 4 Stunden lang am Rückflusskühler, giebt das 100 g betragende Destillat in die Retorte, leitet Schwefelwasserstoff ein, destillirt wieder 100 g Flüssigkeit ab u. s. w. wiederholt die ganze Operation 6—7 mal und destillirt dann die Propionsäure ab (FREUND, J. pr. [2] 5, 446). — Man kocht anhaltend ein Gemenge von wässriger Milchsäure mit Jod und rothem Phosphor (?).

Stechend riechende Flüssigkeit, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Sied 140,7° (cor.); spec. Gew = 0,9961 bei 19° (LINNEMANN, *A.* 160, 217). Wird bei — nicht fest. Die Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, das Silbersalz am wenigsten.

Salze: WRIGHTSON, *A.* 90, 45; STRECKER, *A.* 92, 80; SESTINI, *Z.* 1871, 34; *B.* 13, 1312.

$NH_4.C_3H_5O_2$ und $NH_4C_3H_5O_2.C_3H_6O_2$ (SESTINI). — NaĀ. Löslich in 30—34 Thln. dem, absoluten Alkohol und in 42 Thln. bei 20°. Hält 1 H_2O (STR.). — KĀ (STR.). $CaĀ_2 + H_2O$. Blättchen, löslich in 1,87 Thln. Wasser bei 17° (LINNEMANN, *A.* 160, — $CaĀ_2 + SrĀ_2$. Tetragonale Pyramiden (FITZ). — $BaĀ_2 + H_2O$. Schuppen, löslich 1,67 Thln. Wasser von 17° (L.). Rhombische Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1878, 693). $MgĀ_2 + BaĀ_2 + H_2O$. Reguläre Krystalle (FITZ). — $CaĀ_2 + BaĀ_2$. Reguläre Oktaëder — $PbĀ_2$. Amorph, in Wasser leicht löslich. — Verdunstet man wässrige Propionsäure mit schüssigem Bleioxyd im Wasserbade, so kann durch kaltes Wasser, aus dem Rückstande, basisches Salz $3Pb(C_3H_5O_2)_2.4PbO$ ausgezogen werden. Beim Kochen der Lösung fällt selbe krystallinisch nieder, löst sich aber wieder beim Erkalten. Es löst sich bei 14° in 10 Thln. Wasser (Trennung der Propionsäure von Essigsäure, Ameisensäure, Butter- und säure (LINNEMANN). — $MgĀ_2 + PbĀ_2 + H_2O$. Reguläre Krystalle (F.). — $CaĀ_2 + PbĀ_2$. gonale Krystalle (F.) — $CuĀ_2 + H_2O$ (STR.). Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH; *J.* 1854, 441). — AgĀ. Blätter oder Nadeln, löslich in 119 Thln. Wasser bei 18° (L.).

Methylester $CH_3.C_3H_5O_2$. Siedep.: 79,5°; spec. Gew. = 0,9578 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_5O_2$. *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 18 Thln. pionsäure, 4 Thln. Schwefelsäure und 24 Thln. Alkohol (von 95%) (SESTINI). — Siedep.: (cor.); spec. Gew. = 0,9139 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 291), = 0,8964 bei (LINNEMANN). Natrium erzeugt Propionylpropionsäureester $(C_3H_5O).C_3H_4O_2.C_2H_5$.

Propylester $C_3H_7.C_3H_5O_2$. Siedep.: 122,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8885 bei 13° (LINNEMANN, *A.* 161, 31); Siedep.: 124,8 (cor.); spec. Gew. = 0,9022 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 271).

Normalbutylester $C_4H_9.C_3H_5O_2$. Siedep.: 146° (cor.); spec. Gew. = 0,8828 bei (LINNEMANN, *A.* 161, 194).

Isobutylester $C_4H_9.C_3H_5O_2$. Siedep.: 135,7°; spec. Gew. = 0,8926 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 283).

4. Buttersäuren $C_4H_8O_2$.

1. **Normale** $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der butter (CHEVREUL). Die Butter enthält 2% buttersaures Glycerin; beim Ranzigwerden der Butter wird die Buttersäure zum Theil frei. Im rohen Holzessig. Im (SCHOTTIN, *J.* 1852, 704). In der Fleischflüssigkeit (SCHERER, *A.* 69, 196). Im darminhalte, in den festen Excrementen. In der Flüssigkeit, welche die Laufkäfer sich geben (PELOUZE, *J.* 1856, 716). Als buttersaures Hexyl im Oele der Früchte Heracleum giganteum. Die Früchte von Pastinaca sativa enthalten buttersaures — *Bildung.* Buttersäure tritt häufig bei Fäulniss und Gährungen in neutralen Flüssigkeiten auf, und ist daher im (Limburger) Käse enthalten (ILJENKO, LASKOWSKY, 85; ILJENKO, *A.* 63, 268). Feuchtes Fibrin liefert bei der Fäulniss essig- und buttersaures Ammoniak (WÜRTZ, *A.* 52, 291). — Milchsaurer Kalk geht bei Gegenwart Käse oder Fleisch in buttersauren Kalk über, wobei CO_2 und H entweichen: = $C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H$. Daneben entstehen Essigsäure und Capronsäure (GRILLONE). der Gährung des mit Calciumcarbonat versetzten Glycerins durch einen Schizomyceten entsteht Buttersäure, neben Normalbutylalkohol und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, Die Albuminate geben bei der Oxydation mit Chromsäure (GUCKELBERGER, *A.* 64, und die Fette bei jener durch Salpetersäure, Buttersäure (REDTENBACHER, *A.* 59, Buttersäure wird bei der Oxydation von Coniin gebildet (BLYTH, *A.* 70, 89). Löst Natrium in Essigäther und behandelt das Produkt mit Jodäthyl, so entsteht Buttersäureester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 218), indem zunächst Aethylacetylessigäther bildet wird, welcher mit freiem Essigäther und dem gleichzeitig vorhandenen Natriumalkoholat sich in Buttersäureester und Natriumbutyrat umsetzt. $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3CO)}{C_2H_5}\!\!>\!CH.CO_2C$ $+ CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = 2C_2H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaC_2H_3O_2$ (GEUTHER, *J.* 514). — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205°. $C_2H_5ONa + C_2H_3O_2Na + CO = NaC_4H_7O_2 + Na.CHO_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 306). — Beim Erhitzen von Essigäther mit CaO auf 250—280° entstehen neben anderen Produkten Buttersäure (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134).

stellung. Durch Gährung von milchsaurem Kalk. 5 Kilo Reis (oder Stärke) mit 60 Liter Wasser einige Stunden gekocht. Nach dem Erkalten giebt man 60 g Malz er Milch zerrührt, 1 Kilo fein zerschnittenes Fleisch und 2 Kilo Kreide hinzu. Das bleibt einige Wochen bei 25—30° unter zeitweiligem Umrühren stehen (GRILLONE, *A.*). Hat die Gasentwickelung aufgehört, so filtrirt man und kocht das Filtrat. Hierbei iumbutyrat nieder, während Acetat und Capronat in Lösung bleiben. Das Kalksalz wird heiß abfiltrirt und mit conc. HCl zerlegt. Oder man fällt die Lösung des Kalksalzes ., dampft das Filtrat ein, zerlegt das Natronsalz mit Schwefelsäure und fraktionirt die tersäure. Zur Reinigung löst man die Buttersäure in Wasser, filtrirt von der öligen are ab, neutralisirt mit Kalk und dampft die Lösung des Kalksalzes ein. Das sich dabei ende Kalksalz wird abgeschöpft und mit Salzsäure zerlegt (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146). g Kartoffelstärke werden mit 2 Liter Wasser von 40° übergossen, dazu 0,1 g phosphorali, 0,02 g schwefelsaure Magnesia, 1 g Salmiak und 50 g kohlensaurer Kalk und eine Bacillus subtilis gefügt. Nach zehntägigem Stehen bei 40° werden 1 g Weingeist, 34,7 g ure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure erhalten. Den Bacillus subtilis gewinnt ch Bewegen einer Hand voll Heu in $^1/_4$ Liter Wasser und 5 Minuten langes Kochen der en Flüssigkeit (FITZ, *B.* 11, 52).

Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Im verdünnten Zustande haben ihre einen unangenehmen Geruch. Siedep.: 162,3° (cor. LINNEMANN, *A.* 160, 228); ei 748,7 mm (LIEBEN, ROSSI) Spec. Gew. = 0,9686 bei 0°; = 0,9580 bei 14° (L.). 161,5—162,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,9587 bei 20° (gegen Wasser von 4°) , *A.* 203, 19). Erstarrt bei — 19° blättrig. Mit Wasser in allen Verhältnissen r, wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim ann Kochen von Buttersäure mit starker Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. oncentrirtes Chromsäuregemisch wird Buttersäure zu CO_2 und Essigsäure oxydirt WEIG; HECHT, *B.* 11, 1053). Beim Kochen von Buttersäure mit Braunstein und ter Schwefelsäure treten buttersaures Propyl und wenig buttersaures Aethyl auf *A.* 148, 164). Verhalten gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 166. — Beim Glühen kstaub liefert Buttersäure: Wasserstoff, CO, C_3H_6 mit Ketone (darunter Butyron) *M.* 1, 703).

nnung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. ndet die Säuren an Baryt und behandelt die trocknen Barytsalze mit absolutem 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 30° 0,055 Thl. Baryumformiat, 0,284 Thl. 2,61 Thle. Propionat und 11,717 Thle. Butyrat (LUCK, *Fr.* 10, 185).

ze: CHEVREUL; PELOUZE, GÉLIS, *A.* 47, 248. $Na.C_4H_7O_2$ (CH.). — K.Ā (CH.). — 5H_2O. Sehr leicht lösliche Blättchen (P., G.). — $CaĀ_2 + H_2O$. Krystallisirt bei freierdunstung in rhombischen Blättchen, aus kochenden Lösungen in rhombischen Prismen. . Wasser lösen bei 22° 18,1 Thle. wasserfreies Salz (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 203); 1 Thl. sich bei 14° in 3,5 Thln. Wasser (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 177). Das Salz löst eißem Wasser weniger als in kaltem; beim Kochen der kaltgesättigten wässrigen Lösung fast völlig ausgefällt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf. Die Aus- beginnt bereits bei 30°. — Sr.$Ā_2$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). — $BaĀ_2 + 4H_2O$. Krystallisirt wie das Cal- Löslich in 2,45 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.). — $BaĀ_2.CaĀ_2$. Reguläre Oktaëder 13, 1314). — $ZnĀ_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° . wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen ein Salz ab. — Pb.$Ā_2$ (bei 130°) (P., G.). Sehr langsam erstarrendes Oel (MARKOWNIKOW, 361: BULK, *A.* 139, 66). — $CuĀ_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (CH.; P., G.). Krys- mit 1H_2O triklin (ALTH, *A.* 91, 176). — $CuĀ_2.2Cu(AsO_2)_2$ (WÖHLER, *A.* 94, 44). ersalz $AgC_4H_7O_2$ krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in Nadeln, beim n Verdunsten in monoklinen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,413 Thle. ; 1 Thl. Salz löst sich in 200 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.).

hylester $CH_3.C_4H_7O_2$. Siedep.: 102,5—103,5° (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1358); w. = 0,9091 (KOPP, *A.* 95, 315). Siedep.: 101°; spec. Gew. = 0,9475 bei 4° .TM, *B.* 12, 344).

hylester $C_2H_5.C_4H_7O_2$. Siedep.: 121,1° (cor.); spec. Gew. = 0,8978 bei 18° ANN, ZOTTA, *A.* 161, 178).

pylester $C_3H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 143,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8789 bei 15° (LINNE- 116, 33).

ropylester $C_3H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0°, - 0,8652 SILVA, *A.* 153, 135).

malbutylester $C_4H_9.C_4H_7O_2$. Siedep.: 164,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8760 bei 12°

(LINNEMANN, *A.* 161, 195). Siedep.: 165,5° bei 735,7 mm; spec. Gew. = 0,88 = 0,8717 bei 20° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 170).

Isobutylester $C_4H_9.C_4H_7O_2$. Siedep.: 150—153° bei 722 mm; spec. Gew. bei 0°, = 0,8664 bei 16° (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 207).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_4H_7O_2$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,852 bei 15° (D 92, 278).

Hexylester (aus Heracleumöl) $C_6H_{13}.C_4H_7O_2$. Siedep.: 201—206° (FRAN ZINCKE, *A.* 163, 198).

Octylester $C_8H_{17}.C_4H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Oele der Früchte von Pastin — Siedep.: 244—245°; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°, = 0,8692 bei 15° (RE 166, 80).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_4H_7O_2$. Schmelzp.: 20°; Siedep.: 260—270° bei 202,5 Gew. = 0,856 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 285).

2. **Isobuttersäure** $(CH_3)_2.CH.CO_2H$ (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 361; GRÜNZWE 193). *Vorkommen.* Frei, neben Ameisensäure, Essigsäure, wenig Capron- un säure, im Johannisbrod (Früchte von Siliqua dulcis) (GRÜNZWEIG); in der W Arnica montana (SIGEL, *A.* 170, 345); im Römisch-Kamillenöl (KOPP, *A.* 195 isobuttersaures Isobutyl (?) (KÖBIG, *A.* 195, 96); in den menschlichen Ex (BRIEGER, *B.* 10, 1029). — *Bildung.* Aus Cyanisopropyl und Kali. — Bei wirkung von 2 Atomen Natrium auf 1 Mol. Essigäther und Behandeln des mit Jodmethyl entsteht isobuttersaures Aethyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 33 sehr häufiges Erhitzen einer wässrigen Lösung von normalbuttersaurem Kali etwas isobuttersaures Salz (ERLENMEYER, *A.* 181, 126). — *Darstellung.* In ei von 135 g $K_2Cr_2O_7$, 200 g H_2SO_4 und 1 Liter H_2O werden, unter beständigem Kü Isobutylalkohol eingetragen. — Man mischt 300 g Isobutylalkohol mit 540 g H_2SO_4 H_2O und trägt, unter Kühlung, allmählich 400 g feingepulvertes $K_2Cr_2O_7$ ein. Di Aetherschicht (isobuttersaures Isobutyl) wird abgehoben und tropfenweise auf Aetzkali auf 100 Thle. des Aethers) gegossen, das mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Wasser versetzt trockne Kalisalz übergiefst man mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Wasser und fügt allmählich Schwefelsäure hinzu (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 366). — Der Buttersäure äh weniger unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 155,5°; spec. Gew. = 0,9 (PIERRE, PUCHOT); = 0,9503 bei 20° (LINNEMANN, *A.* 162, 9); = 0,9208 bei 50°; bei 100° (M.). Siedep.: 153,5—153,8° bei 750,3 mm (BRÜHL, *A.* 200, 180). Lö 5 Thln. Wasser bei 20° (Unterschied von der Normalbuttersäure, welche sich wenig Wasser mischt (L.). — Beim Erhitzen mit Chromsäurelösung auf 140° w und Aceton gebildet (POPOW, *Z.* 1871, 4) und daneben Essigsäure (GRÜNZWEIG, *B.* 7, 1363). Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht α-Oxyisob (R. MEYER). Das Calciumsalz liefert bei der trocknen Destillation: Diisopropyl Keton $CH_3.CO.C(CH_3)_3$, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure und eine bei 150—152° pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit $C_7H_{12}O$ (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572

Die Salze sind in Wasser leichter löslich, als jene der normalen Säure. — 100°) (M.). — $Ca(C_4H_7O_2)_2.5H_2O$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18 wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen wasserhaltiges Salz (G.). — $Ba\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle (FITZ, *B.* 13, Doppelsalz mit Baryumacetat $C_2H_3O_2Ba.C_4H_7O_2 + {}^1/_2H_2O$ (FITZ). — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Wasser lösen bei 19,5° 17,3 Thle. krystallisirte Salze (G.). In heifsem Wasser weni als in kaltem (R. MEYER, *B.* 11, 1790). — $Pb\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln, löslich in Wasser bei 16°. Schmilzt unter kochendem Wasser (M.). — $Ag\bar{A}_2$. Krystallisirt a Wasser in tafelförmigen Blättchen (charakteristisch). 100 Thle. Wasser lösen 0,92 16° (G.).

Methylester $CH_3.C_4H_7O_2$. Siedep.: 93°; spec. Gew. = 0,9056 bei 0° (PIERRE,

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_2$. Siedep.: 113°; spec. Gew. = 0,890 bei 0° (P.,

Isobutylester $C_4H_9.C_4H_7O_2$. Siedep.: 147,5° (SCHMIDT, *B.* 7, 1362); s = 0,8752 bei 0° (GRÜNZWEIG). — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1693

Isoamylester $C_5H_{11}.C_4H_7O_2$. Siedep.: 170,5°; spec. Gew. = 0,8769 bei 0° PUCHOT, *A.* 163, 288).

5. Säuren $C_5H_{10}O_2$.

1. **Normale Valeriansäure** (Propylessigsäure) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ ROSSI, *A.* 159, 48). *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* — *Bildung.* Aus normalem Cyanbutyl und Aetzkali; durch Erhitzen von

re mit Jodäthyl und Silber auf 150—180° (SCHNEIDER, Z. 1869, 342); bei der on von α-Normaloxycapronsäure mit Chromsäure (ERLENMEYER, B. 9, 1840; vergl. . 10, 231); bei der Gährung von milchsaurem Calcium durch Spaltpilze (FITZ, B. 89). — Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 184—185° bei ; spec. Gew. = 0,9577 bei 0°, = 0,9415 bei 20°, = 0,9284 bei 40°, = 0,9034 bei 1 Vol. Säure löst sich bei 16° in 27 Vol. Wasser (L., R.).

$(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$. Blättchen; ist bei 70° am schwersten löslich in Wasser; bei 20° ent- 00 Thle. Lösung 8,08 Thle. wasserfreies Salz. Hält $1^1/_2 H_2O$ (SCHORLEMMER, A. 161, · $Ba\bar{A}_2$. Blättchen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung halten bei 10° 16,91 Thle. Salz. isirt mit $1^1/_2 H_2O$ (SCHORLEMMER). — $Zn\bar{A}_2$. Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung bei 24—25° 2,54 Thle. Salz. — $Mn\bar{A}_2 + H_2O$. In kaltem Wasser viel leichter löslich, ißem. — $Cu\bar{A}_2$. Kleine, dunkelgrüne Krystalle; in kaltem Wasser löslicher, als in heißem.

thylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: 144,6° bei 736,5 mm; spec. Gew. = 0,894 bei 0°, 85 bei 20° (L., R., A. 165, 117).

ovaleriansäure (Isopropylessigsäure) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ (ERLENMEYER, 1. 160, 257). *Vorkommen.* In der Wurzel von Valeriana officinalis (GROTE, *Brzl. Jhrsb.* : TROMMSDORFF, A. 4, 229), von Angelica Archangelica (MEYER, ZENNER, A. 55, 328), amanta Oroselinum; in den Beeren und der Rinde von Viburnum opulus (CHEV- MORO, A. 55, 330); im Thrane von Delphinus globiceps und von Delph. phocoena säure") (CHEVREUL). — *Bildung.* Beim Faulen von Albuminaten, daher im alten LJENKO, A. 63, 269); bei der Oxydation von Albuminaten und Leim (GUCKELBERGER, 71) mit Chromsäure. Aus Cyanisobutyl (ERLENMEYER, A. *Spl.* 5, 337); aus Essig- durch successives Behandeln mit Natrium und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, 84. — *Darstellung.* Die officinelle Valeriansäure wird theils aus der Baldrianwurzel, urch Oxydation des Fuselöls bereitet. Im ersten Falle (Ac. valerianicum e radice) wird mel mit Wasser unter Zusatz von etwas Phosphorsäure (HAGER) destillirt. Es geht eine Säure sammt einem darauf schwimmenden Oel (Baldrianöl) über. Durch Soda wird riansäure ausgezogen, die Lösung des Natronsalzes verdunstet und der Rückstand mit Schwefelsäure destillirt. — 51 Thle. $K_2Cr_2O_7$ werden in einer Retorte mit 45 Thln. übergossen und dazu das kalte Gemisch von 10 Thln. Fuselöl und 39 Thle. H_2SO_4 sehr eingetragen (LAWROW, JAZUKOWITSCH, J. 1864, 337). Man destillirt, neutralisirt das mit Natron und hebt die Oelschicht (Valeraldehyd, valeriansaures Amyl) ab. — Bei in kleinem Maßstabe bringt man eine fünfprocentige Chromsäurelösung (im Liter 78 g und 105 g H_2SO_4) in eine Retorte, gießt den Amylalkohol hinzu und kocht am Rück- ler (ERLENMEYER). — Man mischt 3,5 Liter Wasser mit 1 Kilo $K_2Cr_2O_7$ und 1 Liter und giebt sehr langsam, unter beständigem Kühlen, ein kaltes Gemisch von 1400 g und 800 g Wasser hinzu. Man lässt 12—24 Stunden stehen, hebt die Oelschicht (wesent- aleriansaures Isoamyl ab und rektificirt dieselbe. Das bei 175—192° Uebergehende wird aufgefangen und durch Aetzkali, das in 2 Thle. Wasser gelöst ist, zersetzt (PIERRE, , A. ch. [4] 29, 229). — Nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit. 176,3° (cor.) bei 760 mm (KOPP, A. 95, 310); 174,1° bei 724 mm (BALBIANO, 348). Spec. Gew. = 0,9467 bei 0° (ERLENMEYER); 0,931 bei 20°. Löst sich in le. Wasser bei 20° und wird aus dieser Lösung durch leicht lösliche Salze ($CaCl_2$) ieden. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. $C_5H_{10}O_2$ = $3CO_2 + C_2H_4O_2 + 3H_2O$ (ERLENMEYER). — Verhalten gegen $NaHSO_3$: LOIR, 66. — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und alkoholat bei 160° entstehen die Säuren: $C_7H_{14}O_2$, $C_{11}H_{18}O_2$ (?), $C_{13}H_{20}O_2$ (?),), (?), Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ und die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{13}H_{20}O$, $C_{23}H_{42}O$, : 200—210°), $C_{27}H_{48}O$ (?) (Siedep.: 240—260°), $C_{45}H_{86}O$ (?) (Siedep.: oberhalb LOOS, A. 202, 321). — Ein übersaures Ammoniaksalz $NH_4.C_5H_9O_2.2C_5H_{10}O_2$ der Medicin benutzt. Die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze krystallisiren SCOURT, Bl. 27, 104). — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$, Nadeln, in Wasser leicht löslich (BARONE, 29). — $Sr\bar{A}_2$, Blätter (STALMANN, A. 147, 131). — $Ba\bar{A}_2$. Trikline Blättchen. 100 Thle. ssrigen Lösung halten 48,4 Thle. Salz bei 18°; 100 Thle. der Lösung in absol. Alko- n bei 19,5° 3,2 Thle. Salz (E.). — $Zn\bar{A}_2$. Schuppen, löslich in 90—100 Thle. kaltem Officinell. — $Zn\bar{A}_2.2NH_3$ (LUTSCHAK, B. 5, 30). — $Bi_3(C_5H_9O_2)_7(OH)O_3 + H_2O$ (?) IX, J. 1847/48, 558). — $Bi_6(C_5H_9O_2)_4(OH)_8O_3$ (SCHACHT, J. 1873, 572). — $Fe(C_5H_9O_2)_3$, $H_9O_2)_2(OH)$, — $Fe_2(C_5H_9O_2)_5(OH)O_2$ (?) (LUDWIG, J. 1861, 433). — $Fe_3(C_5H_9O_2)_7(OH)_2$ INS; RIECKHER, J. 1847/48, 557). — $Cu\bar{A}_2 + H_2O$. Monokline Krystalle (ALTH, A. SCHABUS, J. 1854, 442). — $Ag\bar{A}$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 0,183 Thl. EYER).

thylester $CH_3.C_5H_9O_2$. Siedep.: 116,2° (KOPP), 117,3° bei 755 mm (PIERRE, , A. 163, 290). Spec. Gew. = 0,9005 bei 0°; 0,8869 bei 15°.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: 135,5° (PIERRE, PUCHOT). Spec. Gew. = bei 0°; = 0,8717 bei 18° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 85). — Bei der Einwirk Natrium entstehen Divalerylen-Divaleriansäure $C_{20}H_{34}O_3$, isovaleryl-isova saures Aethyl $C_{12}H_{22}O_3$ und ölige Produkte: $(C_{10}H_{17})_2O$. (Siedep.: 190—1 Aethylisoamylvaleral $C_{12}H_{26}O_2$. (Siedep.: 200—210°) u. a., wahrscheinlich d Oele, welche aus Isovaleraldehyd und Natrium entstehen (GREINER, *Z.* 1866, 461

Propylester $C_3H_7.C_5H_9O_2$. Siedep.: 157°; spec. Gew. = 0,887 bei 0° (PIERRE, P

Isopropylester $C_3H_7.C_5H_9O_2$. Siedep.: 142° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,870 = 0,8538 bei 17° (SILVA, *A.* 153, 136).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_5H_9O_2$. Siedep.: 190,3° bei 748 mm; spec. Gew. = 0,87((BALBIANO, *J.* 1876, 348); = 0,832 bei 50,7°; = 0,787 bei 100° (PIERRE, PUCH Bei der Einwirkung von Natrium entstehen die Alkohole $C_9H_{20}O$ (Siedep.: 205 $C_{10}H_{22}O$ (Siedep.: 225—235°), $C_{11}H_{24}O$ (Siedep.: 245—255°), $C_{12}H_{26}O$ (Siedep.: 26((LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

Octylester $C_8H_{17}.C_5H_9O_2$. Siedep.: 249—251°; spec. Gew. = 0,8624 bei 16° (*A.* 152, 6).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_5H_9O_2$. Fettartige Masse. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 280— 202 mm; spec. Gew. = 0,852 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 286).

3. **Isobutylameisensäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* 300 g Isob werden in 150 g Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und 150 g KCy in verschlossenen Flaschen zwei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Man fil KJ ab, destillirt und zerlegt das Destillat mit alkoholischem Kali (ERLENMEYER, HELL, 266; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 92).

Siedep.: 171—172° bei 722,5 mm (E.; H.); 175° bei 754,8 mm (S.; S.). Sp = 0,9471 bei 0°; = 0,9307 bei 19,7° (E.; H.), = 0,93087 bei 17,4° (S.; S.). — inaktiv. Die Salze reagiren in wässriger Lösung meist schwach sauer. Die S Alkalien und Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die übrigen schwieriger u im Allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme. Durch längeres Erhitz Lösungen auf 100° werden sie in freie Säure und basisches Salz gespalten (S., Isobutylameisensäure wird von verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung zu β-Oxyi ameisensäure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ oxydirt. — $Ca.(C_5H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. beständig. — $Ba(C_5H_9O_2)_2$. Trikline Krystalle (Prismen oder Blätter). 100 Thle. Was bei 22° 96,1 Thle. Salz (E.; H.). — $Zn.(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Mn(C_5H_9O_2)_2$ - Blätter. — $Cu(C_5H_9O_2)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_5H_9O_2$. 100 Thle. lösen bei 21° 0,185 Thl. Salz (E.; H.).

Methylester $CH_3.C_5H_9O_2$. Siedep.: 116—117° bei 763,8 mm; spec. Gew. = 0 bei 17°.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: 134—135°.

Isopropylessigsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen v propylmalonsäure auf 180°: $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + (CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ RAD, BISCHOFF, *A.* 204, 151). — Flüssig. Siedep.: 174°. Inaktiv. — Das Bary ist fast unlöslich in Alkohol von 99%. — Vom Silbersalz lösen 100 Thle. Wasser 0,192 Thle.

4. **Methyläthylessigsäure** $\frac{CH_3}{C_2H_5}\rangle CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Tiglinsäure und 160° (BERENDES, *A.* 191, 117); beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure triumamalgam in saurer Lösung (PAGENSTECHER, *A.* 195, 118). Aus Jodmethyläth säure $C_5H_9JO_2$ mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHMIDT, *B.* 12, 256). methylmalonsäure $CH_3.C(C_2H_5).(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Meth essigsäure (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 204, 151). Bei der Destillation gleicher Moleküle äthylacetessigäther $CH_3.CO.C\frac{CH_3}{C_2H_5}\rangle CO_2.C_2H_5$ und Natriumalkoholat entsteht M äthylessigsäureäthylester (SAUR, *A.* 188, 257). — Dünnflüssig. Siedep.: 177° Wird bei — 19° nicht fest. Spec. Gew. = 0,938 bei 24° gegen Wasser von 17,5° = 0,941 bei 21° (PAGENSTECHER). — Inaktiv. Geht bei der Oxydation mit verdünnt mäleonlösung in α-Oxymethyläthylessigsäure $(C_2H_5)C(CH_3)(OH).CO_2H$ über. — Ca($+ 5H_2O$. Lange Nadeln. In heißem Wasser löslicher als in kaltem (P.). — Das Ba ist amorph, gummiartig. — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in kaltem etwas leichter in heißem. Krystallisirt aus Wasser (P.). Löslich in 174 Thle. Wasser KOW, *Ж.* 9, 176), in 88,6 Thle. Wasser von 20° (CONRAD, BISCHOFF).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_9O_2$. Flüssig. Siedep.: 133,5 (i. D.) (PAGENSTECHER). Spec. Gew. = 0,8695 bei 22° gegen Wasser von 17,5° (SAUR).

Die aus optisch-aktivem Isoamylalkohol gewonnene optisch-aktive Valeriansäure ist ein Gemenge von Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure (ERLENMEYER, HELL, A. 160, 301; CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 157). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Silbersalze. Das Salz der Isopropylessigsäure ist 6 Mal weniger löslich als das der Methyläthylessigsäure.

5. **Trimethylessigsäure** $(CH_3)_3.C.CO_2H$ (BUTLEROW, Ж. 6, 139, 158; A. 165, 322; 170, 151; 173, 355). — *Bildung.* Aus Trimethylcarbinolcyanür und rauchender Salzsäure bei 100°. Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure (FRIEDEL, SILVA, B. 6, 146, 826). — Reguläre Krystalle; Schmelzp.: 35,3—35,5°; Siedep.: 163,7—163,8° (i. D.). Spec. Gew. = 0,905 bei 50°; löslich in 45 Thln. Wasser bei 20°.

Die Salze sind fast alle in Wasser löslich; es entstehen leicht saure Salze, die zwar wenig beständig, aber chrarakteristisch sind. — $Na.C_5H_9O_2 + 2H_2O$. Lange Prismen. — Das saure Kaliumsalz $KC_5H_9O_2.2C_5H_{10}O_2$ wird durch Versetzen der freien Säure mit concentrirter Pottaschelösung bereitet. Es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz und krystallisirt in Nadeln. — $Mg\bar{A}_2 + 8H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ca\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen, in kaltem Wasser reichlich löslich (B.). Hält $4H_2O$ (F., S.). — $Sr\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Flache Prismen. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Kann durch Fällung bereitet werden. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in Schuppen ab. 100 Thle. wässriger Lösung halten bei 20° 1,7 Thl. wasserfreies Salz. Die kalt gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf (charakteristisches Salz). — $Pb\bar{A}_2$. Fällt aus mäßig starker Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Wird durch Wasser zersetzt. Bildet mit freier Säure ein charakteristisches, saures Salz $Pb(C_5H_9O_2)_2.C_5H_{10}O_2$, das in ... krystallisirt. — $Cu\bar{A}_2 + H_2O$. Grünblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisiren grüne, alkoholhaltige Nadeln (F., S.). — $Ag\bar{A}$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, länglichen, dünnen Blättchen.

Methylester $CH_3.C_5H_9O_2$. Siedep.: 100—102° (B.).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: 118,5° (i. D.). Spec. Gew. = 0,875 bei 0° (B.).

Trimethylcarbinolester $C_4H_9.C_5H_9O_2$. Siedep.: 134—135° (i. D.) (B.).

Säuren $C_6H_{12}O_2$. Acht isomere Formen möglich.

1. **Normale Capronsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Gährung von Zucker mit faulem Käse (STICHT, J. 1868, 522; LINNEMANN, A. 160, 225; GRILLONE, A. 165, 127; LIEBEN, A. 170, 89); sie ist daher ein Nebenprodukt der Buttersäuredarstellung. Bei der Gährung von Weingeist oder Glycerin mit Fleisch und Kreide von ... (BÉCHAMP, J. 1868, 430; 1869, 308). Bei der Gährung von Weizenkleie (FREUND, J. 1871, 595). Durch Oxydation von normalem Hexylalkohol (ZINCKE, FRANCHIMONT, A. 163, 199). Aus normalem Cyanamyl (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 75; 165, 118). — *Darstellung.* Man fraktionnirt rohe Buttersäure und schüttelt das über 180° Siedende mit dem ... Volumen Wasser, um beigemengte Buttersäure zu entfernen (LIEBEN).

Oelige Flüssigkeit von schwachem, unangenehmen Geruch. Siedep.: 205°, erstarrt bei — 18° und schmilzt bei — 1,5° (FITTIG, A. 200, 49). Spec. Gew. = 0,9438 bei 0°; 0,928 bei 20°; = 0,9164 bei 40° (L., A. 170, 93). — Mischt sich nicht mit Wasser. — Beim Kochen mit starker Salpetersäure werden Essig- und Bernsteinsäure gebildet (ERLENMEYER, A. 180, 215).

Salze: KOTTAL, A. 170, 95. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung enthalten 2,75 Thle. wasserfreies Salz bei 19,5° (K.); 2,5 Thle. bei 18° FITTIG. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 23° 11,53 Thle. (KOTTAL) und bei 10,5° 11,14 Thle. (LIEBEN, JANECEK, A. 187, 129) wasserfreies Salz. Krystallisirt ... wasserfrei. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Wird durch Eingießen von Capronsäure in eine Lösung von ... krystallinisch gefällt (Unterschied von Butter- und Valeriansäure) (FREUND). 100 Thle. ... wässrigen Lösung halten bei 24,5° 1,03 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu\bar{A}_2$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (Fr.). — $Ag\bar{A}$. Niederschlag (F., Z.).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 166,6 — 167,3° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,8898 bei 0°; = 0,8728 bei 20°; = 0,8596 bei 40° (LIEBEN).

Normalhexylester $C_6H_{13}.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 245,6° (cor.); spec. Gew. = 0,865 bei 17° (FRANCHIMONT, ZINCKE).

Normaloctylester $C_8H_{17}.C_6H_{11}O_2$. Im Heracleumöl. Siedep.: 268—271° (ZINCKE, A. 152, 18).

2. **Isobutylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL) und in der Cocosbutter (FEHLING; OUDEMANS, 1860, 322); frei in den Blüthen von Satyrium hircinum (CHAUTARD, J. 1864, 3) im Fruchtfleische von Gingko biloba (BÉCHAMP). Im Fuselöl aus Runkelrüben (MÜLLER, J. 1852, 496). Vielleicht ist dies aber normale Capronsäure. Es sicher ist die Natur der bei der Oxydation von Fetten, Oelen oder Albuminaten g Capronsäure. Beim Zerlegen von Cyanisoamyl mit Alkalien; aus Natriumisoamyl Kohlensäure (WANKLYN, SCHENK, A. Sp. 6, 120); aus Leucin (HÜFNER, Z. 1 oder Brenzterebinsäure und HJ (MIELCK, A. 180, 57). Bei der Einwirkung menges von Zink und Isoamyljodür auf oxalsaures Aethyl und Destillation des mit Wasser entstehen diamyloxalsaures Amyl $C_{12}H_{23}(C_5H_{11})O_3$ und isocaproensaures amyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 17). Beim Zerlegen von Isobutylacetessig Baryt (ROHN, A. 190, 315). — *Darstellung.* Man kocht Cyanisoamyl mit alkoholischem Kali, destillirt den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure (ROSSI, A. vgl. BRAZIER, GOSSLETH, A. 75, 256).

Schweißähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 199,7° bei 732 mm (LIEBEN, A. 159, 76). Spec. Gew. = 0,925 bei 20°. Erstarrt nicht bei — 18°. Liefert bei Oxydation mit $KMnO_4$ das Lakton $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2.C.CH_2.CH_2.$



Die Salze der Isobutylessigsäure gleichen im Aussehen ganz denen der normalen säure. Das Kalksalz krystallisirt leichter als das Barytsalz. Nach ROHN krystallisiren und Ba-Salz in wasserfreien Nadeln. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 wässrigen Lösung halten bei 21° 5,48 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK), 11,3 Thle (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 124), 4,98 Thle. bei 19° (ROHN). — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen der wässrigen Lösung halten bei 22° 18,4 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK). Es kryst $2H_2O$; 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 18,5° 34,65 Thle. Salz (LIEBEN, 14° 19,95 Thle. und bei 19° 20,31 Thle. wasserfreies Salz (ROHN).

Methylester $CH_3.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 150°; spec. Gew. = 0,8977 bei 18° A. 53, 410). (Die benutzte Säure war aus Cocostalg dargestellt und der E möglicherweise normalcapronsaures Methyl).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 160,4° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8705 bei 20° (L., R.).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 215—220° (FRANKLAND, DUPPA.

3. **Isocapronsäure** (Methylisopropylessigsäure) $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CO_2H$ (MARKOWNIKOW, Z. 1866, 502). — *Bildung.* Aus dem Cyanür des Methylisopropylcarbinols (Amylenhydrat). Durch Oxydation des correspondirenden Hexylalkohols (KÖB 102). — Fruchtartig riechendes Oel. — Das Calciumsalz ist in heißem Wasser löslich als in kaltem. Es krystallisirt in Schuppen (M.); 100 Thle. der wässrig halten bei 15° 16,5 Thle. wasserfreies Salz (K.).

4. **Diäthylessigsäure** (Pseudocapronsäure) $(C_2H_5)_2.CH.CO_2H$. *Bil* Essigäther, Natrium und Jodäthyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 218); chlorsaures Aethyl (aus diäthyloxalsaurem Aethyl und PCl_5 erhalten) giebt mit Natriumamalgam diäthylessigsaures Aethyl (MARKOWNIKOW, B. 6, 1175). Beim Ueberleiten über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205°. $2C_2H_5ONa$ + = $Na.C_6H_{11}O_2 + 2NaOH$ (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 308). α-Diäthyl-β-Oxy $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$ zerfällt beim Erhitzen in Aldehyd C_2H_4O und D säure (SCHNAPP, A. 201, 70). Aus Diäthylcarbinoljodür und KCy (SAYTZEW, A. 193, 349). Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure $(C_2H_5)_2.C(CO_2H)_2$ auf (CONRAD, A. 204, 141). — Siedep.: 190° (i. D.) bei 756,5 mm. Spec. Gew. = 0°; = 0,9196 bei 18° (gegen Wasser von 0°) (SAYTZEW). Siedep.: 195—197°; = 0,945 bei 19° (gegen Wasser von 17,5°) (SCHNAPP). Erstarrt nicht bei —

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Gummi, leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser mehr als in kaltem (S.). Prismatische Zwillingskrystalle (aus Alkohol der wässrigen Lösung halten bei 23° 20,7 Thle. Salz (CONRAD). — $Ba\bar{A}_2$. Krusten. in Wasser und Alkohol (L.). Lange sechsseitige Tafeln (CONRAD). — $Zn\bar{A}_2$. Pris löslich in kaltem als in heißem Wasser. — $Pb\bar{A}_2$, (bei 160°) in Wasser ziemlich sc Prismen. — $Ag.\bar{A}_2$. Nadeln, löslich in 209,4 Thln. Wasser von 20°, und in 131 von 100°.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Wird neben Buttersäureester erhalten beim von Essigäther mit 2 At. Natrium und dann mit 2 Mol. Jodäthyl. — Siedep 751,4 mm (i. D.); spec. Gew. = 0,8826 bei 0°; = 0,8686 bei 18° (gegen Wa

[...]äthylcrotonsäure (wahrscheinlich identisch mit Diäthylessigsäure). *Bildung.* [...]deln von Bromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{11}BrO_2$ (dargestellt aus Aethylcroton-[...] HBr) mit Natriumamalgam (FITTIG, *A.* 200, 24). — Bleibt bei — 15° flüssig. [...]4—195° (i. D.). Leichter als Wasser. Wenig löslich in Wasser. — $Ca\bar{A}_2$ + [...]hen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 26,5° 16 Thle. wasserfreies Salz. Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle, viel leichter in [...]h als das Calciumsalz.

[...]lester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Flüssig. Siedep.: 151,5° (i. D.).

[...]ylpropylessigsäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Methyl-[...]oljodür und Cyankalium bei 110—120° (SAYTZEW, *Ж.* 10, 107; *A.* 193, 349). [...]° bei 748 mm (i. D.). Spec. Gew. = 0,9414 bei 0°; = 0,9279 bei 18° (gegen [...]0°). — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Syrup, erstarrt im Exsiccator krystallinisch. Löst sich leichter [...]ls in heißem Wasser. In Alkohol löst es sich reichlich und krystallisirt daraus in [...] $Ba\bar{A}_2$. Syrup, trocknet im Exsiccator gummiartig ein. Leicht löslich in Wasser [...]. — $Zn\bar{A}_2$. Bildet Warzen, in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — [...]O (?). Lange Nadeln. — $Ag.\bar{A}_2$. Nadeln, löslich in 215,6 Thln. Wasser von 20° und [...]ln. Wasser von 100°. — Das Eisenoxydsalz ist ein fleischrother Niederschlag, [...]erschüssigem Eisenchlorid mit rother Farbe.

[...]ester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 153° (i. D.) bei 751,4 mm; spec. Gew. = 0,8816 [...]0,8670 bei 18° (gegen Wasser von 0°).

[...]hyläthylessigsäure $(CH_3)_2C(C_2H_5).CO_2H$ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 6, 165; *A.* [...] *[B]ildung.* Aus dem Cyanür des Dimethyläthylcarbinols und Salzsäure. Bei der [...]des Pinakolins $C_6H_{16}O$ (durch Reduktion von Methyläthylketon erhalten) mit [...] (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 126; *Ж.* 6, 165). — Flüssig; schmilzt bei — 14°; [...]87°. Unlöslich in Wasser.

[...]are Natriumsalz krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich, als [...], neutrale Salz. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln, in Wasser leicht löslich. — Das [...]ird aus erwärmten Lösungen als voluminöser Niederschlag gefällt. Es löst sich in Wasser und krystallisirt daraus in wasserfreien Prismen. Beim Kochen der wäss-[...] wird ein basisches Salz gefällt. — $Ag\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, krystallisirt Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln (W.).

$C_7H_{14}O_2$. Siebzehn Formen möglich.

[...]le Heptylsäure (Oenanthsäure) $CH_3(CH_2)_5.CO_2H$. *Bildung.* Aus Normal-[...]r (FRANCHIMONT, *A.* 165, 237; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139); durch Oxy-[...] Oenanthsäurealdehyd (Oenanthol), Ricinusöl oder Oelsäure mit Salpetersäure; [...]lation von normalem Heptylalkohol (SCHORLEMMER, *A.* 161, 279; 170, 141). [...]*ung.* In ein warmes Gemisch von 300 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2SO_4 und 900 g H_2O [...]g Oenanthol (Siedep.: 150—160°) eingetragen, einige Stunden gekocht und die ge-[...]nthsäure abgehoben. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit wird noch etwas [...] gewonnen. Man löst sie in Natron, zersetzt das trockne Natriumsalz mit Schwefel-[...]aktionnirt die freie Säure, nach dem Entwässern über P_2O_5 (SCHORLEMMER, GRIM-[...]0, 141). — Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 223—224° (i. D.); = 0,9359 bei 0°; = 0,9212 bei 24°; erstarrt und schmilzt bei — 10,5°. Wird [...]nsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure oxydirt (ERLENMEYER).

FRANCHIMONT; SCHORLEMMER, GRIMSHAW; MEHLIS, *A.* 185, 362. — $K.C_7H_{13}O_2$ [...]. — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 ccm der bei 8,5° gesättigten Lösung halten 0,9046 g [...]Salz (G., S.). — $Ba\bar{A}_2$. Blätter. Schmelzp.: 238—239°. Ziemlich löslich in kochendem [...]0 ccm der wässrigen Lösung halten bei 12° 1,734 g Salz (G., S.); 1 Thl. löst sich [...]4 Thle. Wasser (M.). 100 Thle. Lösung halten bei 8—10° 1,6743 Thl. Salz (L., [...]. In Wasser sehr schwer löslich, leicht in heißem, absolutem Alkohol, daraus in [...]tallisirend. Schmilzt nach dem Trocknen bei 131—132°. Hält $^1/_2H_2O$ (F.). — $Cd\bar{A}_2$. [...]chmelzp.: 95—96° (F.). — $Pb\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser — $Cu\bar{A}_2$. Grüne Prismen (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. [...]; krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen Nadeln.

[...]lester $CH_3.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,887 bei 8° (NEUHOF, [...]).

[...]lester $C_2H_5.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 187—188° (i. D.); spec. Gew. = 0,8879 bei 0°; [...]ei 20° (L., J.); = 0,8735 bei 16°.

[...]lheptylester $C_7H_{15}.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 270—272° bei 760 mm. Spec. Gew. [...] 16° (CROSS, *B.* 10, 1602).

2. **Isoamylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* **Der Aethy**l dieser Säure entsteht, wenn man auf Essigäther nacheinander Natrium und Jod einwirken lässt (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 338). — Die freie Säure ist ölig.

3. **Isoheptylsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH.(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus dem des Methylhexylcarbinols und KCN (HELL, MUNIER, *B.* 11, 1781). — Flüssig. S 211—213° bei 745 mm. Giebt beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch: CO_2, Essi und Buttersäure.

4. **Isoönanthsäure.** *Bildung.* Gechlortes Aethylisoamyl wird in den Alkohol C.H übergeführt und dieser mit Chromsäure oxydirt (GRIMSHAW, *A.* 166, 168). — Di Säure ist ein Oel, das bei 210—213° siedet. — $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Kleine Nad AgÄ. Körniger oder flockiger Niederschlag.

5. **Methyldiäthylessigsäure** $(C_2H_5)_2C(CH_3).CO_2H$ (SCHDANOW, *Ж.* 8, 184; *A* 120). *Bildung.* Aus dem Cyanür des Methyldiäthylcarbinols mit rauchender Salzsä In Wasser fast unlösliches Oel. Siedep.: 207—208° bei 753 mm. Erstarrt nicht bei — $Ba(C_7H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

6. **Methylisopropylpropionsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$(?). *Bildung.* Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisovalerian Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 321). — Flüssig. Siedep.: 220°.

7. **Amethensäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Diamylen mit Chrom lösung (SCHNEIDER, *A.* 157, 209). — Oel, leichter als Wasser. Erstarrt nicht bei Siedep.: 185—230°. Schwache Säure; wird aus ihren Salzen durch Kohlensäure ver Salze: WYSCHNEGRADSKY, PAWLOW, *Ж.* 7, 170. — $Sr(C_7H_{13}O_2)_2 + 8H_2O$. Kleine — $ZnĀ_2$. Kleine Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung scheid Erwärmen einen gelatinösen Niederschlag ab. — AgÄ. Pulveriger Niederschlag, schwer in Wasser.

8. Säuren $C_8H_{16}O_2$.

1. **Normale Caprylsäure** $CH_3.(CH_2)_6.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin geb in der Kuhbutter (CHEVREUL; LERCH, *A.* 49, 214) und besonders im Cocostalg LING, *A.* 53, 399); im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85); an A und Isoamylalkohol gebunden, im schottischen Fuselöl (ROWNEY, *J.* 1852, 499); im fuselöl (FISCHER, *A.* 118, 315); im Fuselöl aus Korn, Mais, Rübenmelasse (WETH FEHLING, *J.* 1853, 441; PERROT, *A.* 105, 64). — *Bildung.* Durch Oxydation des no Octylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 9); durch trockne Destillation der Oelsäure (GOT *A.* 57, 63). — *Darstellung.* Cocostalg wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. G 1,12) verseift und die klare Seifenlösung mit Schwefelsäure destillirt. Die zuerst überge flüssigen Säuren werden entwässert und fraktionnirt. Den bei 220—240° siedenden bindet man an Baryt und reinigt das Barytsalz durch Umkrystallisiren. (Gelöst bleibt saures Baryum). — Krystallisirt in der Kälte in Blättern, die bei + 16,5° schmelze bei 236—237° (i. D.) bei 761,7 mm sieden (RENESSE, *A.* 171, 380). Spec. Gew. = bei 20° (Z.). Löst sich in 400 Thle. Wasser bei 100° und scheidet sich beim E fast völlig wieder ab.

Salze: ZINCKE; RENESSE. — $Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, schwerer löslich Baryumsalz. — $BaĀ_2$. Blättchen, 100 Thle. Wasser lösen bei 20° im Mittel 0,619 Salz (R.). — $ZnĀ_2$. Schuppen, schmilzt bei 136°. — $PbĀ_2$. Amorpher Niederschlag; kryst aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 83,5—84,5° (Z.). — $CuĀ_2$. Grüne Blättchen (aus hol). Schmelzp.: 264 bis 266° (Z.). — AgÄ. Käsiger Niederschlag (Z.).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{15}O_2$. Siedep.: 207—208°. Spec. Gew. = 0,8871 bei 0°; bei 16° (RENESSE).

Normaloctylester $C_8H_{17}.C_8H_{15}O_2$. Siedep.: 297—299°. Spec. Gew. = 0,86 16° (ZINCKE).

2. **Isooctylsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von primärem Diisobutyl $C_8H_{17}(OH)$ (WILLIAMS, *Soc.* 35, 128). — Bleibt bei — 17° flüssig. Siedep.: 218- 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,15 Thl. Säure. Spec. Gew. = 0,926 bei 0°; 0,9 20°; 0,903 bei 30°; 0,846 bei 100° (gegen Wassser von 4°). — $Mg(C_8H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. A zerfließlich. — AgÄ. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{15}O_2$. Siedep.: 175°.

Diisobutylester $C_8H_{17}.C_8H_{15}O_2$. Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydati Diisobutylhydrat mit Chromsäuregemisch. — Siedep.: 278—281°.

tamethylpropionsäure (?) $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben ure, beim Ueberleiten von CO bei 200° über ein Gemenge von Natriummethylat iumacetat (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 313). — Flüssig. Siedep.: 210—230°.

libutolsäure $(CH_3)_2C.CH_2.CH.<^{CH_3}_{CO_2H}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von l $C_8H_{18}O$. — Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt gegen 215° (BUTLEROW, *A.*

en $C_9H_{18}O_2$.

argonsäure (Nonylsäure) $CH_3(CH_2)_7.CO_2H$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Pelargonium roseum (PLESS, *A.* 54, 54). Im Runkelrübenfuselöl (PERROT, *A.* — *Bildung.* Bei der Oxydation von Oelsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 52), (GERHARDT, *A.* 67, 245) oder Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (LIMPACH, *A.* 190, 297) lpetersäure. Aus dem Cyanür des normalen Octylalkohols (ZINCKE, FRANCHI- 164, 333). Beim Schmelzen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Kali (KRAFFT, 134; 11, 1413). Beim Erhitzen von Heptylacetessigäther mit festem Kali und asser. $CH_3.CO.CH(C_7H_{15}).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_9H_{17}O_2.K + C_2H_3O_2K$ OH (JOURDAN, *A.* 200, 107). — *Darstellung.* Man kocht gleiche Theile Rau- verdünnte Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 und 1 Vol. H_2O). Die gebildete Säure hoben, in Kali gelöst und aus der Kalilösung durch Schwefelsäure gefällt. Man dieselbe, bindet sie an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol um (GER- — Oelige Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen blättrig-krystallinisch und schmilzt Siedep.: 253—254° (i. D.); spec. Gew. = 0,9065 bei 17,5° (Z., F.).

$,H_{17}O_2)_2$. Blättchen (aus Alkohol). — $BaĀ_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem twas mehr in heißem. Löslich in heißem Alkohol. — $ZnĀ_2$. Wird durch Fällen des salzes mit $ZnSO_4$ und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol in kleinen erhalten. Schmelzp.: 131—132°. — $CuĀ_2$. Blaugrüner Niederschlag. Löslich in lkohol. Schmelzp.: 260° (F., Z.); 256° (JOURDAN). — AgĀ. Flockiger Niederschlag, er löslich in heißem Wasser.

hylester $CH_3.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 213—214° (i. D.), bei 756,8 mm; spec. Gew. i bei 17,5° (F., Z.).

ylester $C_2H_5.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 227—228° (i. D.); spec. Gew. = 0,8655 bei F.); Siedep.: 216—219° (SCHALFEJEW, *Ж.* 6, 119).

koxydpelargonsäure $C_9H_{16}O_2.2NO$ (CHIOZZA, *A.* 85, 225). *Bildung.* Man iche Volume Rautenöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (ALEXEJEW, *Z.* 5), hebt das Oel ab und behandelt es mit concentrirter Kalilösung. Beim Ver- mit Wasser wird das Kalisalz der Stickoxydpelargonsäure krystallinisch gefällt. reie Säure ist ein schweres Oel; ihre Salze sind meist schwer löslich in kaltem — $Na.C_{18}H_{17}(NO)_2O_2$. Grüngelbe Tafeln (aus Alkohol) (LIMPACH, *A.* 190, 298). — stallisirt aus Alkohol in gelben, quadratischen Tafeln.

nonylsäure $CH_3.(CH_2)_5.CH.CH_3.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Cyanür des Methyl- inols (aus Ricinusöl) (KULLHEM, *A.* 173, 319). — Bei 244—246° (cor.) siedendes arrt nicht bei — 11°; spec. Gew. = 0,90325 bei 18°; in Wasser so gut wie un- - $Na.C_9H_{17}O_2 + H_2O$. Feine Nadeln. — KĀ (bei 140°). Amorph. — $CaĀ_2 + H_2O$. lung erhalten; krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $CuĀ_2$ (bei 100°). Grüne Warzen hol. — AgĀ. Käsiger Niederschlag.

ylester $C_2H_5.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 213—215° (cor.); spec. Gew. = 0,86406 bei 17°.

tylessigsäure $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von lonsäure $C_7H_{15}.CH(CO_2H)_2$ auf 160° (VENOBLE, *B.* 13, 1652). — Flüssig. 32°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryum- morph. — Das Silbersalz ist krystallinisch und löst sich etwas in Wasser bel.

insäure $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3(CH_2)_8.CO_2H$ (?).

kommen. An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL); im Cocosöl *A.* 66, 295). An Isoamylalkohol gebunden in Weinfuselöl (FISCHER, *A.* 118, 307; *A.* 157, 264) und im schottischen Fuselöl (ROWNEY, *A.* 79, 236). — *Bildung.* stillation der Oelsäure (GOTTLIEB, *A.* 57, 63); bei der Oxydation von Oelsäure tersäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 54). Beim Kochen von Octylacetessigäther mit hem Kali (GUTHZEIT, *A.* 204, 5). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 30°; Siedep.: (GRIMM, *A.* 157, 267). Spec. Gew. = 0,930 bei 37° (FISCHER, *A.* 118, 312); 37°. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig in kochendem. Riecht in der

Kälte schwach schweifsähnlich, stärker beim Schmelzen. Nur die caprinsauren A salze sind in Wasser leicht löslich.

Salze: ROWNEY, *A.* 79, 240. — $Na.C_{10}H_{19}O_2$. — $Mg\bar{A}_2$. — $Ca\bar{A}_2$. Aehnelt dem B salz, ist nur etwas leichter löslich (FISCHER). — $Ba\bar{A}_2$. Wird durch Fällung erhalt kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem und daraus in Blättchen tallisirend. Löslich in kochendem Alkohol (R., F.). — $Cu\bar{A}$. — $Ag\bar{A}$. Wenig löslich in k dem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Methylester $CH_3.C_{10}H_{19}O_2$. Siedep.: 223—224° (GRIMM, *A.* 157, 269).

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_{19}O_2$. Siedep.: 243—245°; spec. Gew. = 0,862 (Fi *A.* 118, 314).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{10}H_{19}O_2$ ist der Hauptbestandtheil des Weinfuselöles. nicht unzersetzt bei 275—290° (GRIMM).

11. Säuren $C_{11}H_{22}O_2$.

1. **Undecylsäure.** *Bildung.* Durch Erhitzen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit wasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 200—220° (KRAFFT, *B.* 11, bei der Oxydation von Methylundecylketon $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ mit Chromsäurege (KRAFFT, *B.* 12, 1667). — Schuppige Krystallmasse. Riecht schwach nach Capron Schmelzp.: 28,5°. Siedep.: 228° bei 160 mm; 212,5° bei 100 mm. Unlöslich in W löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba\bar{A}_2$. Sehr schwer löslich. — Unlöslich.

2. **Methyldibutylessigsäure** $CH_3.C.[C(CH_3)_3]_2CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxy von Isotributylen mit Chromsäuregemisch (BUTLEROW, *Ж.* 11, 203). — *Darstellung* Gemisch von 1 Thl. $C_{12}H_{24}$, 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 10 Thln. H_2O und 15 Thln. H_2SO_4 einige Tage lang in der Kälte stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, destillirt, so lang ölige Tropfen übergehen, und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der Aether wird verd der Rückstand in Soda gelöst und die filtrirte Lösung nach dem Ansäuern abermals mit ausgezogen. — Krystallinische Masse. Die frisch erstarrte Säure schmilzt bei 66 Siedet unzersetzt bei 266° (cor.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkoho Aether. Schwache Säure. — $Na.C_{11}H_{21}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch. Das trockne Sa sorbirt an der Luft CO_2 und scheidet freie Säure ab. — Das Magnesiumsalz fällt au Lösung in öligen Tropfen aus, die nach einigen Stunden erstarren. Aus verdünnter Lösun es sofort fest aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (Unte und Trennung von Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$.)

Methylester $CH_3.C_{11}H_{21}O_2$. — *Bildung.* Aus dem Silbersalz und $CH_3.J$. — F Siedep.: 217—220°.

Aethylester $C_2H_5.C_{11}H_{21}O_2$. Flüssig. Siedep.: 227—230°.

12. Säuren $C_{12}H_{24}O_2$.

1. **Laurinsäure** $C_{12}H_{24}O_2$ (HEINTZ, *A.* 92, 294). *Vorkommen.* An Glycerin geb im Lorbeerfett (aus den Früchten von Laurus nobilis (MARSSON, *A.* 41, 330), im (talg (GÖRGEY, *A.* 66, 295), in den Pichurimbohnen (STHAMER, *A.* 53, 393), im Wa (HEINTZ). Fangkallak-Fett, aus den Früchten von Cylicodaphne sebifera (auf zur Kerzenfabrikation benutzt), hält bis zu 85% Laurin und 15% Elaïn (OUDEMA 1867, 256). — *Darstellung.* Man verseift Lorbeeröl mit starker Kalilauge und destilli freien Fettsäuren so lange unter vermindertem Druck, als das Destillat noch rasch erstarrt übergegangene Säure wird durch Rektificiren im Vacuum gereinigt (KRAFFT, *B.* 12, 166 Man verseift Cocostalg (oder andere Fette), entfernt die flüchtigen Säuren durch Destillatio bindet die nicht flüchtigen Säuren an Bleioxyd. Dem trocknen Bleisalz wird durch Aeth Oleat entzogen und der Rückstand durch conc. Salzsäure zerlegt. Die freien Säuren werd Alkohol gelöst und durch Baryumacetat fraktionnirt gefällt. Die ersten Niederschläge ent alle fremden Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte. — Die Laurinsäure ist die erste unzersetzt flüchtige Fettsäure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Sie krystallisirt aus Weingei Nadeln, schmilzt bei 43,6° (HEINTZ). Spec. Gew. = 0,883 bei 20°. Siedep.: 22 100 mm (KRAFFT, *B.* 13, 1415).

Salze: OUDEMANS, *J.* 1863, 331). — $NH_4.C_{12}H_{23}O_2.C_{12}H_{24}O_2$. 100 Thle. absolut kohol lösen bei 15° 6 Thle. — $Na.\bar{A}$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2,5 und bei Siedehitze 14,5 Thle. — $Na.C_{12}H_{23}O_2.C_{12}H_{24}O_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lös 15° 2 Thle. — $K.\bar{A}$. Amorph. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 4,5 Thle. u Siedehitze 38 Thle. — $K\bar{A}.C_{12}H_{24}O_2$. Krystallinisch. 100 Thle. absoluter Alkohol lös 15° 1,5 Thl., bei Siedehitze 400 Thle. — $Ba\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende mikroskopische Blä (HEINTZ). — $Pb\bar{A}_2$. Unkrystallinisch. Schmelzp.: 110—120° (H.). — $Ag\bar{A}$. Pulver, a kroskopischen Krystallen bestehend.

Löslichkeit der laurinsauren Salze (OUDEMANS).

Es lösen 1000 Thle.	Wasser		Absol. Alkohol	
	beim Siedep.	bei 15°.	beim Siedep.	bei 15°.
$3H_2O$	0,411	0,230	126	15,25
H_2O	0,547	0,039	22,02	0,719
H_2O	0,360	0,272	3,59	9,598
. . . .	0,698	0,054	1,009	0,187
H_2O (?)	0,189	0,103	8,78	0,134
. . . .	0,011	—	2,35	0,047
xH_2O	0,401	0,011	3,82	0,481
H_2O	0,376	0,072	18,01	0,174
H_2O (oder $3H_2O$)	0,390	0,197	6,68	0,640
. . . .	0,029	0,023	6,53	0,775
. . . .	0,405	0,001	0,824	0,323

hylester $C_2H_5.C_{12}H_{23}O_2$. Oel, erstarrt bei — 10°. Siedep.: 269°; spec. Gew. 1 bei 19° (DELFFS, *A.* 92, 278).

rdeïnsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (BECKMANN, *J.* 1855, 513). *Bildung.* Bei der Destilla- 4 Thln. Gerste mit 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser. — Krystallini- ittchen. Schmelzp.: 60°. Unlöslich in Wasser. — Ag.Ā.

ure $C_{12}H_{24}O_2$ aus Cacaobutter. Schmelzp.: 57,5° (KINGZETT, *B.* 10, 2243).

lecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

dung. Entsteht neben Essigsäure bei der Oxydation von Methyltridecylketon O.CH_3 mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystalle. Schmelzp.: Siedep.: 236° bei 100 mm. — Ag.$C_{13}H_{25}O_2$.

istinsäure $C_{14}H_{28}O_2$.

rkommen. An Glycerin gebunden in der Muskatbutter (von Myristica moschata) AIR, *A.* 37, 155); im Otobafett (von Myristica Otoba) (URICOECHEA, *A.* 91, 369), kleiner Menge im Cocostalg (GÖRGEY, *A.* 66, 314); sehr viel im Dikabrod (OUDE- 1860, 322); an Aethal gebunden im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 291). — *Bil-* Beim Schmelzen von Stearolsäure mit Aetzkali (MARASSE, *B.* 2, 361). — *Dar-* Man verseift Muskatbutter und destillirt die freie Säure im luftverdünnten Raume , *B.* 12, 1669). — Krystallblättchen. Schmelzp.: 53,8. Siedep.: 248° bei 100 mm

ze: PLAYFAIR; HEINTZ. — K.$C_{14}H_{27}O_2$. Krystallinische Seife (P.). — $MgĀ_2$ + $3H_2O$. pische Nadeln (H.). — $BaĀ_2$. Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser und Al- $PbĀ_2$. Amorphes Pulver (H.). — $CuĀ_2$ (H.). — AgĀ. Amorphes Pulver.

hylester $C_2H_5.C_{14}H_{27}O_2$. — Flüssig, erstarrt in der Kälte. Spec. Gew. = 0,864 gen Zustande (PLAYFAIR).

ren $C_{15}H_{30}O_2$.

cetinsäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Oele der Samen von Curcas (BOUIS, *J.* 1854, 462). — Blättchen. Schmelzp.: 55°.

hylester $C_2H_5.C_{15}H_{29}O_2$. — Schmelzp.: 21°.

ure $C_{15}H_{30}O_2$ aus Agaricus integer. *Vorkommen.* Im Schwamme Ag. integer, el Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1636). — *Darstellung.* Man kocht den getrockneten wiederholt mit Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 69,5—70°. Sehr leicht n Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in unlöslich in Wasser. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen Blättchen; eren Alkalisalze sind amorph. Die Alkalisalze sind schwer löslich in kaltem Alle anderen Salze sind unlösliche flockige Niederschläge. — Das (unreine) alz schmilzt bei 113,5 — 114°.

ndecylsäure (Pentadecylsäure) $C_{15}H_{30}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Essig- der Oxydation von Methyltridecylketon $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch , *B.* 12, 1671). — Erstarrt nach dem Schmelzen zu perlmutterglänzenden . Schmelzp.: 51°. Siedep.: 257° bei 100 mm. — $Ba(C_{15}H_{29}O_2)_2$. — AgĀ. — mit Isocetinsäure?

16. Säuren $C_{16}H_{32}O_2$.

1. **Palmitinsäure.** *Vorkommen.* In den Fetten des Pflanzen- und Thierreicl gemein verbreitet, meist neben Stearin- und Oelsäure. An Glycerin gebunden im (FRÉMY, *A.* 36, 44), im chinesischen Talg (von Stillingia sebifera) (BORCK, *J.* 185 MASKELYNE, *J.* 1855, 519), im japanischen Wachs (STHAMER, *A.* 43, 339). An gebunden im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 291), an Myricylalkohol gebunden im : wachs (BRODIE, *A.* 71, 150), im Menschenfett (HEINTZ, *A.* 80, 299).... — *Bi* Beim Erhitzen von Aethal mit Natronkalk auf 270° (DUMAS, STAS, *A.* 35, 139) Schmelzen von Oelsäure mit Aetzkali, neben Essigsäure (VARRENTRAPP, *A.* 35, 2: *Darstellung.* Man verseift Palmöl mit Kalilauge und reinigt die Säure durch Umkryst aus Weingeist. — Man kocht eine Lösung von 10 Thln. gereinigtem Wallrath in 30 Thln geist mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 Thln. Aetzkali längere Zeit, fällt mit BaCl heiſs und presst den Niederschlag warm aus. Er wird mit Alkohol gewaschen und durch mit verd. HCl zerlegt. Aus dem Filtrat der Baryumsalze entfernt man den Alkohol Destillation und entzieht dem Rückstande durch Aether den Cetylalkohol (HEINTZ). — Palmitinsäure nur wenig Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (Stearinsäure u. a.) beigem genügt es, dieselbe aus Alkohol umzukrystallisiren. Im anderen Falle bereitet man ei gesättigte, alkoholische Lösung der Palmitinsäure und fällt 2—3 mal mit einer etwa Palmitinsäure betragenden Menge von in Wasser gelöstem Magnesiumacetat. Das Filtr beim Verdünnen Palmitinsäure, die noch aus Weingeist umkrystallisirt wird (HEINTZ). — tallschuppen; Schmelzp.: 62°. Lässt sich zum gröſsten Theile unzersetzt überdes Siedep.: 339—356° (CARNELEY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360); 268,5° bei 100 mm (K *B.* 12, 1670).

Die palmitinsauren Alkalien (Seifen) lösen sich in Alkohol unzersetzt. Dur Wasser werden sie in freies Alkali und niederfallendes saures Salz zerlegt. Die Salze sind meist unlöslich in Wasser, lösen sich aber zum Theil in Alkohol.

Salze: HEINTZ, *A.* 88, 298. — $NH_4.C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in kaltem Wasser (l — NaĀ. Gallertartig; wird auf Zusatz von Alkohol blätterig (HEINTZ). — NaĀ.$C_{16}H_{32}$(löslich in Wasser, sehr leicht löslich in heiſsem Alkohol (CHEVREUL). — KĀ (DUMAS, — KĀ.$C_{16}H_{32}O_2$ (CHEVREUL; SCHWARZ, *A.* 60, 72). — MgĀ$_2$. Krystallinischer Nied Schmelzp.: 120° (H.). — BaĀ$_2$. Glänzendes Krystallpulver. Zersetzt sich vor dem Sc (H.). — PbĀ$_2$. Pulver (H., MASKELYNE; FREMY). Schmelzp.: 112° (BORCK). — CuĀ$_2$ grünlichblaue, mikroskopische Blättchen (H., MASKELYNE). — AgĀ. Amorpher Nied

Methylester $CH_3.C_{16}H_{31}O_2$. Krystalle; Schmelzp.: 28° (BERTHELOT, *J.* 185:

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{31}O_2$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 24,2° (HEI

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{16}H_{31}O_2$. Wachsartig. Schmelzp.: 9° (BERTHELOT).

Octylester (aus Ricinusölalkohol) $C_8H_{17}.C_{16}H_{31}O_2$. Schmelzp.: 8,5° (HANH. 1858, 301).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_{16}H_{31}O_2$. Hauptbestandtheil des Wallrathes. Lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren isoliren. Schmelzp.: 53,5° (HEINTZ, *A.* 80, 2

Cerylester $C_{27}H_{55}.C_{16}H_{31}O_2$. Hauptbestandtheil des Mohnwachses. Krystal Schmelzp.: 79° (HESSE, *B.* 3, 639).

Myricylester $C_{30}H_{61}.C_{16}H_{31}O_2$. Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenw Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 72° (BRODIE, *A.* 71, 159).

2. **Di(normal)heptylessigsäure** $CH(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Koch Diheptylacetessigäther mit dem 3—4 fachen Volumen Kalilauge (von 80—83%). ($C(C_7H_{15})_2.CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH(C_7H_{15})_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + C_2H_5(OH)$ (Jo *A.* 200, 116). — Krystallinisch. Schmelzp.: 26—27°; Siedep.: 240—250° bei 80— Fast unlöslich in Wasser. Aeuſserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; s sich aus den Lösungsmitteln stets ölig aus. Röthet deutlich Lakmus.

Die Salze der Alkalien verhalten sich wie Seifen; sie lösen sich sehr le Wasser und Alkohol. Die Salze der Erden haben groſse Neigung in basische überzugehen. — BaĀ$_2$. Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — CuĀ grüner, amorpher Niederschlag, der aus der alkoholischen Lösung durch Wasser sich kön tallinisch ausscheidet. Schmelzp.: 227°.

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{31}O_2$. Entsteht direkt beim Kochen von Natriumalkoh Heptylacetessigäther und und Heptyljodür. — Flüssig. Siedep.: 308,5—311°.

17. Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$.

Vorkommen. Im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). — *Bildung.* Durch von Cyancetyl mit alkoholischem Kali (BECKER, *A.* 102, 209; HEINTZ, *J.* 1857, : Krystalle; bei 59,9° schmelzend (H.) — BaĀ$_2$ (B.).

Wahrscheinlich ist mit dieser Säure die Margarinsäure identisch, welche, neben ...igsäure, bei der Oxydation des Ketons $C_{17}H_{33}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch entsteht ...AFFT, *B.* 12, 1672). — Diese Säure schmilzt bei 59,8° und siedet bei 277° bei 100 mm. $BaĀ_2$. — AgĀ.

... Säuren $C_{18}H_{36}O_2$.

1. Stearinsäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in den meisten, besonders ...en Fetten (Talg). Je höher der Schmelzpunkt eines Fettes liegt, um so reicher ist es ...öhnlich an Stearinsäure. — *Darstellung.* Man verseift Hammeltalg mit ¹/₄—¹/₂ Thl. ...kali, zerlegt die Seife mit HCl und krystallisirt die freien Säuren wiederholt aus Alkohol um ...gl. PEBAL, *A.* 91, 138). — Noch geeigneter ist die Sheabutter zur Gewinnung von Stearin..., da dieselbe neben Tristearin nur Trioleïn enthält. — Das Stearin der Stearinkerzen besteht ...tlich aus Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure (und zugesetztem Paraffin). — Blättchen. ...ilzt bei 69,2° (HEINTZ, *A.* 92, 295) und erstarrt beim Erkalten großblätterig-krystal...h. Siedep.: 359—383° (CARNELLY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360). Siedep.: 287° bei 100 mm ...AFFT, *B.* 13, 1417). Löst sich in 40 Thln. kaltem Weingeist (spec. Gew. = 0,74) ...EVREUL). Bei 23° löst 1 Thl. Benzol 0,22 Thl. und 1 Thl. CS_2 0,3 Thl. Stearinsäure ...EL, *J.* 1866, 892). — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht die Stearinsäure ...ntheils unzersetzt über; daneben entstehen Stearon $C_{35}H_{70}O$, Kohlenwasserstoffe ..., Essigsäure CO_2 etc. (HEINTZ, *J.* 1855, 514).

...im Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht ein bei 54—60° schmelzender ...er $C_{18}H_{34}O$, der sich nicht in Aetzkali löst.

Die stearinsauren Salze gleichen denen der Palmitinsäure. Die Salze der Alkalien ... harte Seifen, welche durch viel Wasser in saures Salz und freies Alkali zerlegt wer... Sie lösen sich unzersetzt in heißem Weingeist (CHEVREUL).

Salze: CHEVREUL (GMELIN, *Handb.* 7, 1528); HEINTZ, *A.* 84, 299; REDTENBACHER, ...5, 49. — $NaC_{18}H_{35}O_2$. — $NaĀ.C_{18}H_{36}O_2$. Unlöslich in Wasser (CH.). — KĀ. Nadeln. ...Ā. $C_{18}H_{36}O_2$. Blättchen (CH.). — $MgĀ_2$. Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol) (H.). — ... Pulver (CH.). — $SrĀ_2$ (CH.). — $BaĀ_2$. Krystallinischer, in kochendem Alkohol unlös... Niederschlag (H.). — $PbĀ_2$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 125° (H.). — $CuĀ_2$. ...blaues, amorphes Pulver (H.). — AgĀ. Voluminöser, amorpher Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{18}H_{35}O_2$. Schmelzp.: 38° (HANHART, *J.* 1858, 301).

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{35}O_2$. Krystallinisch, Schmelzp.: 33,7° (HEINTZ), 32,9° (PEBAL); ...t nicht unzersetzt bei 224° (DUFFY, *A.* 88, 292).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{18}H_{35}O_2$. Klebrige Masse; Schmelzp.: 25,5° (DUFFY), 2,5° (HAN...).

Octylester (aus Ricinusöl — Octylalkohol) $C_8H_{17}.C_{18}H_{35}O_2$. Schmelzp.: — 4,5° (HAN...).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_{18}H_{35}O_2$. Große, wallrathähnliche Blätter. Schmelzp.: 55—60° ...ELOT, *J.* 1858, 419).

Dioctylessigsäure $CH(C_8H_{17})_2.CO_2H$. *Bildung.* Dioctylmalonsäure $C(C_8H_{17})_2(CO_2H)_2$ ...t beim Erhitzen in CO_2 und Dioctylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 165). ... Kochen von Dioctylacetessigäther mit 3 Thln. Kali und ³/₄ Thln. Wasser (GUTH..., *A.* 204, 11). — Warzen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 38,5°; Siedep.: 275° bei 100 mm (G.); siedet unzersetzt oberhalb 300 (B., C.). Ziemlich leicht lös... in absolutem Alkohol.

$Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Wird aus wässrigen Lösungen als flockiger ...schlag erhalten, der bei längerem Stehen etwas krystallinisch wird (G.). — AgĀ. Dicker ...schlag; etwas löslich in Alkohol und noch mehr in Aether (G.).

Aethylester $C_2H_5.H_{18}H_{35}O_2$. Flüssig. Siedep.: 275—280° bei 100 mm (GUTHZEIT).

Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$.

Vorkommen. In der Butter (HEINTZ, *P.* 90, 146); im Erdnussöl (aus den Früchten ... Arachis hypogaea; GÖSSMANN, *A.* 89, 1). Das Fett aus den Fruchtkernen von ...lium lappaceum (Ostindien) besteht aus Arachinsäureglycerid, gemengt mit sehr wenig ...säureglycerid (OUDEMANS, *Z.* 1867, 256). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Brassi...säure $C_{22}H_{42}O_2$ mit Aetzkali (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1877, 728). — *Darstellung.* Wie bei ...in- oder Palmitinsäure. — Kleine glänzende Blätter. Schmelzp.: 75°. Die Salze glei... denen der Stearinsäure.

Salze: SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 256. $KC_{20}H_{39}O_2$. Scheidet sich aus der heißen ...lischen Lösung als Gallerte ab, die durch viel Alkohol krystallinisch wird. — $MgĀ_2$. ...llpulver (aus Alkohol). — $SrĀ_2$. — $BaĀ_2$. Krystallpulver, schwer löslich in kochendem

Alkohol. — $Cu\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung förmig ab. — $Ag\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

Ester (CALDWELL, *A.* 101, 97). **Methylester** $CH_3.C_{20}H_{39}O_2$. Schuppen. Sch 54—54,5°.

Aethylester $C_2H_5.C_{20}H_{39}O_2$. Zähe Krystallmasse. Schmelzp.: 50°.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{20}H_{39}O_2$. Schuppen. Schmelzp.: 44,8—45°.

20. Medullinsäure $C_{21}H_{42}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Knochenmarkfett des Ochsen, neb mitin- und Oelsäure (EYLERTS, *J.* 1860, 325). — Schmilzt bei 72,5°.

21. Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.

Vorkommen. Im Behenöl (aus dem Samen von Moringa oleïfera) (VÖLCK 64, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 73°. — $Na.C_{22}H_{43}O_2$. Gallerte; wird durch viel krystallinisch. — $Ba\bar{A}_2$. — $Pb\bar{A}_2$.

Aethylester $C_2H_5.C_{22}H_{43}O_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 48—49°.

22. Säuren $C_{24}H_{48}O_2$.

1. **Gingkosäure.** *Vorkommen.* Im Fruchtfleisch von Salisburia adiantifolia (biloba). — Schmelzp.: 35° (SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 529).

2. **Paraffinsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Paraffin mit rauchend petersäure (POUCHET, *Bl.* 23, 111). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Sch 45—47°. Löst sich nicht in Wasser und verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämp Die Alkalisalze sind amorph und zerfließlich.

23. Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$.

Vorkommen. Im Buchenholztheerparaffin (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 17

Darstellung. Man kocht Rohparaffin einige Stunden lang mit Alkohol (von 90%). B kalten scheidet sich aus dem Alkohol Lignocerinsäure. Der Alkohol wird vom erstarrten kuchen abgegossen und dieser noch einige Mal mit Alkohol ausgekocht. Die ausge Säure krystallisirt man erst aus Alkohol und dann aus Ligroïn um (behufs Entfernu beigemengten höheren Alkohols) und führt sie hierauf — durch Behandeln mit Holzg HCl — in den Methylester um und reinigt diesen durch Destillation. — Oder: Man Säure in Soda, verdunstet die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Sch 80,5°. Erstarrt nach dem Schmelzen blätterig-krystallinisch. Löslich in Benzo Alkohol, Ligroïn, $CHCl_3$, Eisessig.

$Na.C_{24}H_{47}O_2$ (bei 100°). Pulver. — $K\bar{A}$ (bei 100°). Pulver, löst sich in Wasser zur gallerte. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird (aus alkoholischen Lösungen) als voluminöser Nied erhalten. Pulver. Schmelzp.: 117°. Wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in leicht löslich in siedendem Benzol. — $Cu\bar{A}_2$ (bei 100°). Blaugrüner Niederschlag. Kaum in absolutem Alkohol oder Aether; löslich in heißem Benzol. — $Ag\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{24}H_{47}O_2$. Fettglänzende, spießige Blättchen. Schmelzp bis 57°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, etwas weniger in Benzol, Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol (H., H.)

Aethylester $C_2H_5.C_{24}H_{47}O_2$. Gleicht dem Methylester. Schmelzp.: 55°. Sie zersetzt bei 305—310° bei 15—20 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöh Druck größtentheils in Aethylen und Lignocerinsäure und daneben in CO_2, ein $C_{47}H_{94}O$ (?) und Paraffin.

24. Hyaenasäure $C_{25}H_{50}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Fett der Analdrüsentaschen von striata, neben Palmitin- und Oelsäureglycerid (CARIUS, *A.* 129, 168). — Krystall Schmelzp.: 77—78°. — $Ca(C_{25}H_{49}O_2)_2$. Krystallpulver; Schmelzp.: 85—90°. — $Pb\bar{A}_2$. schlag. Sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol und daraus in mikroskopischen sich abscheidend.

25. Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$.

Vorkommen. Frei im Bienenwachse (BRODIE, *A.* 67, 180) und im Carnaub (BÉRARD, *Z.* 1868, 415); als cerotinsaures Ceryl im chinesischen Wachs (BRO *Bildung.* Bei der Oxydation von Paraffin mit Chromsäure oder verdünnter S

re (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 65). Mit rauchender Salpetersäure entsteht keine Cerosäure (POUCHET, *B.* 7, 1453). — *Darstellung.* Bienenwachs wird 4—5mal mit Alkohol gekocht und die beim Erkalten entstehenden Niederschläge so lange aus Alkohol krystallisirt, die bei 70° schmelzen. Dann löst man sie in kochendem Alkohol, fällt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung und kocht das gefällte Bleisalz wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether aus. Man zerlegt das Bleisalz mit Essigsäure und krystallisirt die Säure aus absolutem Alkohol um. Sie kann dann noch in kochender Kalilauge gelöst und durch $BaCl_2$ gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen und durch eine Säure zerlegt (BRODIE). — Körnige Krystalle; Schmelzp.: 78°. — $Pb(C_{27}H_{53}O_2)_2$. — AgĀ.

Aethylester $C_2H_5.C_{27}H_{53}O_2$. — Wachsartig; Schmelzp.: 60° (B.).

Cerylester $C_{27}H_{55}.C_{27}H_{53}O_2$. — Bildet fast den einzigen Bestandtheil des chinesischen Wachses und kann daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol rein erhalten werden. — Im Opiumwachs (HESSE, *B.* 3, 638). — Schmelzp.: 82° (BRODIE).

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

Bildung. Beim Erhitzen von Myricylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk auf 250° (BRODIE, *A.* 71, 149; PIEVERLING, *A.* 183, 353). — Seideglänzende Schuppen; Schmelzp.: 88,5°. Lässt sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether in eine bei 91° schmelzende und eine andere unter 88° schmelzende Säure trennen (SCHALFEJEW, *Ж.* 113).

$Pb(C_{30}H_{59}O_2)_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in kochendem Chloroform. Krystallisirt aus Toluol bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln (P.). — AgĀ. Amorpher Niederschlag; schmilzt unter Zersetzung bei 94—95°. Löslich in $CHCl_3$ und Toluol (P.).

Aethylester $C_2H_5.C_{30}H_{59}O_2$. Schüppchen; Schmelzp.: 73° (P.).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{30}H_{59}O_2$. Nadeln; Schmelzp.: 69° (P.).

Säure $C_{34}H_{68}O_2$.

Vorkommen. Neben Cerotinsäure im Bienenwachs. Wird von ersterer durch fraktionirtes Fällen mit Bleizucker getrennt (SCHALFEJEW, *B.* 9, 278; *Ж.* 8, 96 u. 325). Krystallisirt; Schmelzp.: 91°.

Theobromsäure $C_{64}H_{128}O_2$.

Vorkommen. In der Cacaobutter (KINGZETT, *B.* 10, 2243). — Schmelzp.: 72,2°.

Trennung homologer Fettsäuren.

a. **Nichtflüchtige Säuren.** Man bereitet eine kaltgesättigte alkoholische Lösung der Säuren und fällt sie partiell durch eine concentrirte wässrige Lösung von Magnesiumacetat, so dass jedesmal nur etwa $^1/_{20}$ der gelösten Säuren gefällt wird. Die ersten Niederschläge enthalten die kohlenstoffreichste, die letzten die kohlenstoffärmste Säure. Man kann auch Baryumacetat oder eine alkoholische Lösung von Bleizucker (PEBAL, *A.* 91, 141) anwenden. Zuletzt setzt man vor dem Fällen der Lösung etwas Ammoniak zu. Bei Anwendung von Magnesiumacetat werden selten alle Säuren eines Fettes ausgefällt. Man wendet dann, sobald $Mg(C_2H_3O_2)_2$ keinen Niederschlag mehr giebt, alkoholische Bleizuckerlösung an. Dieser Niederschlag wird für sich behandelt, indem man zunächst durch Aether Bleisalze der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ auszieht.

Die einzelnen Niederschläge werden mit kochender, verdünnter Salzsäure zerlegt, der Schmelzpunkt der freien Säuren bestimmt und die Säuren von annähernd demselben Schmelzpunkt wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Zuweilen bedarf es einer erneuten partiellen Fällung.

Eine Säure ist als rein zu betrachten, wenn ihr Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht ändert und wenn bei partieller Fällung mit $Mg(C_2H_3O_2)_2$ aus den Niederschlägen Säuren mit gleichem Schmelzpunkt resultiren (HEINTZ, *J. pr.* 66, 1). Ein Gemisch homologer Säuren zeigt meist einen niedrigen Schmelzpunkt (HEINTZ, *A.* 92, 295). Ein Gemisch von

100	Stearinsäure und	0	Palmitinsäure	schmilzt	bei	69,2°
90	„	10	„	„	„	67,2°
70	„	30	„	„	„	62,9°
50	„	50	„	„	„	56,6°
30	„	70	„	„	„	55,1°
10	„	90	„	„	„	60,1°
0	„	100	„	„	„	62°.

Dabei erstarren nur die reinen Säuren schuppig-krystallinisch, Gemenge ab deutlich-krystallinisch.

b. Flüchtige Säuren werden durch partielles Neutralisiren getrennt. Man die Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kali, giebt den andern und destillirt. Hierbei bemächtigt sich die höher siedende Säure vorzugsweise des Ueberwiegt in dem Gemenge die höher siedende Säure, so bleibt dieselbe rein ir tortenrückstand. Ist mehr von der flüchtigeren Säure vorhanden, so enthält das De dieselbe in reinem Zustande. Ist in dem Säuregemisch Essigsäure vorhanden, so dieselbe stets als saures Kaliumacetat zurück (LIEBIG, *A.* 71, 355).

Buttersäure und Isovaleriansäure konnten nach diesem Verfahren nicht ge werden (VEIEL, *A.* 148, 163). — Bei der Destillation eines wässrigen Gemenges v Essigsäure, 4 g Buttersäure und 3 g Capronsäure destillirt (mit den Wasserdämpfen die Capronsäure, dann die Buttersäure und zuletzt die Essigsäure über (Fitz, *B.* 11

Bei kleinen Mengen Säure ist es bequemer und exakter, die Säuren mit Silberca fraktionnirt zu sättigen. Man erhält zunächst das Salz der Säure mit höherem K stoffgehalt (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 296).

Fruchtäther.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen einen Geruch, der auffallend an den Früchte erinnert. Sie dienen daher zur Fabrikation künstlicher Fruchtessenzen. O Aroma der Früchte mit diesen Estern übereinstimmt, konnte wegen der ausnel geringen Menge von Riechstoffen in den Früchten bisher nicht festgestellt werden.

Aepfeläther: 1 Thl. Isovaleriansäureisoamylester und 6—8 Thle. Weingeist.

Ananasäther: Buttersäureäthylester in 8—10 Thln. Weingeist gelöst.

Aprikosenäther: Buttersäureisoamylester und Isoamylalkohol.

Birnenäther: 15 Thle. Essigsäureisoamylester, 1,5 Thl. Essigäther und 100—120 Weingeist.

Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureisoamylester.

Kirschenäther: Essig- und Benzoësäureäthylester.

Maulbeeräther: Korksäureäthylester.

Melonenessenz: Sebacylsäureäthylester in Weingeist gelöst (WAGNER).

Quittenäther: Pelargonsäureäthylester (KLETZINSKY, WAGNER, *Jahresber. d. Technol.* 1866, 305).

Cognacessenz: Essigäther und Salpetrigäther, meist gemischt mit Weinfuselöl.

Rumessenz: Ameisensäureäthylester gemengt mit anderen Estern und gefärbt m branntem Zucker.

Weinfuselöl (Drusenöl, Oenanthäther) wird durch Destillation von Weinhef Wasser und $^1/_2$ Procent Schwefelsäure bereitet. Der Geruch desselben ist im concent Zustande unangenehm, betäubend. Es wird zur Fabrikation von Cognacessenz Kunstwein verwendet, da es den specifischen Weingeruch (nicht zu verwechseln mit Bouquet der Weine) vermittelt. Seine Bestandtheile sind wesentlich Caprinsäure, Caprylsäure und sehr wenig Buttersäure, theils frei, zumeist aber an Isoamylalkohol theilweise an Aethylalkohol gebunden (FISCHER, *A.* 118, 307; GRIMM, *A.* 157, 264)

Das Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins hält Propylalk (CHANCEL, *J.* 1853, 503), Hexylalkohol (FAGET, *A.* 88, 325) und höhere Homologe

Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins ist wesentlich Isoamylalkohol (D *A.* 13, 80). WÜRTZ (*A.* 85, 197) wies darin Isobutylalkohol nach und JOHNSON (*J.* 445) Caprinsäure. Das Fuselöl des Getreidebranntweins ist dem des Kartoffelfu sehr ähnlich, nur ist der Isoamylalkohol noch mehr überwiegend. (Vgl. übrigens K *A.* 41, 53; MULDER, *Berzl. Jahresb.* 23, 456). WETHERILL (*J.* 1853, 441) konnte Essigsäure und Caprylsäure, aber keinen Isobutylalkohol nachweisen.

Runkelrübenfuselöl enthält, außer Isoamylalkohol, Isobutylalkohol (Würt 93, 107), aber keine höheren Homologen (PERROT, *A.* 105, 64). An Säuren sind aufgefunden: Capron-, Capryl-, Caprinsäure (MÜLLER, *J.* 1852, 498; FEHLING, *J.* 441) und Pelargonsäure (PERROT).

Das Fuselöl der schottischen Brennereien enthält Isoamylalkohol, caprin und wenig carprylsaures Isoamyl (ROWNEY, *J.* 1851, 442; 1852, 499).

Fuselöl aus Krappwurzelweingeist fand JEANJEAN (*A.* 101, 94) Isoamyl-
einen bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und Links-Borneol $C_{10}H_{18}O$
LBOT, *A.* 105, 67).
verdient bemerkt zu werden, dass die gewöhnlichen Fuselöle stets mehr oder
Weingeist enthalten.

XVI. Säurechloride

$C_nH_{2n-1}O.Cl$ (GERHARDT, *A.* 87, 63).

etzt man in den Säuren das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor, so ent-
äurechloride. Sie entsprechen den analogen Verbindungen (NO_2Cl, SO_2Cl_2, $POCl_3$)
ganischen Chemie. Man kann sie als gemischte Anhydride betrachten, entstanden
ereinigung der Säuren mit Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Wasser. Durch
and noch leichter durch Alkalien werden die Säurechloride in HCl und die orga-
äure zerlegt:



$$C_nH_{2n-1}O.Cl + H_2O = HCl + C_nH_{2n}O_2.$$

önnen Säurechloride nicht durch blofses Behandeln der Säuren mit Salzsäure dar-
werden. Das frei werdende Wasser würde das gebildete Chlorid sofort wieder
. Hemmt man aber die Wirkung des Wassers, etwa durch hinzugefügtes Phos-
eanhydrid (FRIEDEL, *Z.* 1869, 489; vgl. BEKETOW, *A.* 109, 256), so lassen sich
e und HCl (selbst bei 0° DEMOLE, *B.* 10, 1790) Säurechloride darstellen. Auf
eise erklärt sich auch die Bildung zusammengesetzter Aether beim Sättigen der
einer Säure in einem Alkohol mit Salzsäuregas. Es entsteht zunächst ein Säure-
S. 104):



$$CH_3.CO.OH + HCl = CH_3.CO.Cl + H_2O,$$

Alkohol eher zersetzt wird als durch Wasser:



$$CH_3.COCl + C_2H_5.OH = CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCl.$$

rechloride sind nämlich in Wasser schwer- oder unlöslich. Das Wasser wirkt
r langsam ein. In Alkoholen lösen sich aber die Chloride sehr leicht, und des-
sen Alkohole auf sie viel rascher ein als Wasser.
Darstellung der Säurechloride erfolgt allgemein durch Behandeln der Säuren
r trocknen Salze mit PCl_5.



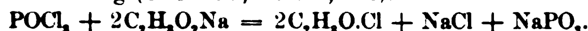
$$C_nH_{2n-1}O.HO + PCl_5 = C_nH_{2n-1}O.Cl + HCl + POCl_3.$$

as entstandene Chlorid einen ähnlichen Siedepunkt wie das gleichzeitig gebildete
oxychlorid, so wendet man zweckmäfsiger Phosphorchlorür PCl_3 an (BÉCHAMP,
94):



$$PCl_3 + 2C_2H_3O.OH = 2C_2H_3O.Cl + HCl + HPO_2.$$

der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salze entstehen ebenfalls Chloride. Die Reaktion
nach der Gleichung (GEUTHER, *A.* 123, 113):



$$POCl_3 + 2C_2H_3O_2Na = 2C_2H_3O.Cl + NaCl + NaPO_3.$$

acht zu diesem Zweck nicht erst Phosphoroxychlorid darzustellen. Man mischt
Moleküle Säure und PCl_5, entfernt durch Erwärmen die gebildete Salzsäure und
ch 2 Mol. des trocknen (Natrium-)Salzes hinzu. — Phosphoroxychlorid wirkt
die freien Säuren ein, unter Bildung von Chlorid (KANNONIKOW, *B.* 7, 1650).
Säurechloride sind meist flüchtige, specifisch schwere, in Wasser unlösliche Flüssig-
m niederem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Sie sind sehr reaktions-
ei der Einwirkung von Alkoholen (s. oben) entstehen zusammengesetzte Aether.
ak wirkt lebhaft ein unter Bildung von Säureamiden. Mit Alkalisalzen organi-
uren geben sie Säureanhydride. Zinkalkyle liefern, je nach der Art der Einwir-
tiäre Alkohole oder Ketone (PAWLOW, *Ж.* 8, 291; *A.* 188, 104). Chlor wirkt bei
rt von Jod viel leichter substituirend ein, als auf Säuren (JAZUKOWITZSCH, *Z.*
1). Behandelt man das Gemenge einer Säure und ihres Chlorides mit Natrium-
, so wird das Chlorid zu Alkohol reducirt. Auf diese Weise (LINNEMANN, *A.*
können Säuren leicht wieder in den ihnen entsprechenden Alkohol übergeführt
BAEYER, *B.* 2, 98).
Chlorid, Bromid u. s. w. der Ameisensäure existiren nicht.

gsäurechlorid, Chloracetyl $C_2H_3O.Cl = CH_3.COCl$. *Darstellung.* Man giefst
6 Thle. PCl_3 zu 9 Thln. Eisessig, erwärmt gelinde, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist,
lirt aus dem Wasserbade. — Erstickend riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft.
50,9° (cor.); spec. Gew. = 1,13773 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.*

37, 188). Siedep.: 51—52° bei 720 mm; spec. Gew. = 1,1051 bei 20° (gegen Wasser (BRÜHL, *A.* 203, 14). — PCl_5 wirkt bei 190° leicht ein unter Bildung von gech Chloracetyl $CH_2Cl.COCl$ (SAMOSADSKY, *Z.* 1870, 105), $CCl_3.COCl$, $C_2H_2Cl_4$ und (HÜBNER, *A.* 120, 330). — Zink wirkt reducirend, indem sich Acetylid $C_{16}H_{18}O_4$ das aus Chloroform in rothen Blättchen krystallisirt (TOMMASI, QUESNEVILLE, J 534). — $TiCl_4.C_2H_3OCl$. Gelbe Oktaëder. Schmelzp.: 25—30°. Raucht an der Luft; wir Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile. Löslich in CS_2 (BER *Bl.* 33, 403).

2. Propionsäurechlorid, Chlorpropionyl $C_3H_5.O.Cl$ = $C_2H_5.CO.Cl$. Siede (SESTINI, *Bl.* 11, 470); 77,8—78,3° (bei 723,7 mm); spec. Gew. = 1,0646 bei 20° Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 14).

3. Buttersäurechlorid C_4H_7OCl. Normalbutyrylchlorid $CH_3(CH_2)_2.COCl$. S 100—101,5° (LINNEMANN, *A.* 161, 179). Spec. Gew. = 1,0277 bei 20° (gegen Was 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 19). Mit Natriumamalgam erhält man daraus Dibutyryl C = $(C_4H_7O)_2$.

Isobutyrylchlorid $(CH_3)_2CH.COCl$. Siedep.: 92° (MARKOWNIKOW, *Z.* 186 Spec. Gew. = 1,0174 bei 20° (gegen Wasser von 4° (BRÜHL, *A.* 203, 20).

4. Valeriansäurechloride C_5H_9OCl. 1. Isovalerylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2$ — Siedep.: 113,5—114,5° bei 725,7 mm. Spec. Gew. = 0,9887 bei 20° (gegen Was 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 24). Spec. Gew. = 1,005 bei 6° (BÉCHAMP, *J.* 1856, 429).

2. Trimethylessigsäurechlorid $(CH_3)_3.C.CO.Cl$. Siedep.: 105—106° (BUTL

5. Capronsäurechloride $C_6H_{11}O.Cl$. 1. Normalcapronylchlorid $CH_3.(CH_2)_4$ Siedep.: 136—140° (BÉCHAMP, *A.* 130, 364).

2. Dimethyläthylessigsäurechlorid $(C_2H_5)C(CH_3)_2.COCl$. Siedep. (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 105; *Ж.* 7, 228).

6. Pelargonsäurechlorid $C_9H_{17}O.Cl$. Siedep.: 220° (CAHOURS, *J.* 1850, 402).

7. Caprinsäurechlorid $C_{10}H_{19}O.Cl$. Siedep.: 200—220° (GRIMM, *A.* 157, 272).

8. Palmitinsäurechlorid $C_{16}H_{31}O.Cl$. Bräunliche, bei 50° schmelzende Masse (VII *B.* 9, 1932).

9. Arachinsäurechlorid $C_{20}H_{39}O.Cl$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 66 Sehr unbeständig (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

10. Lignocerinsäurechlorid $C_{24}H_{47}O.Cl$. Gelbliche Blätter (aus Aether). Schm 48—50°. Sehr leicht löslich in Aether und Ligroïn (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 17

XVII. Säurebromide


$C_nH_{2n-1}O.Br$.

Darstellung und Verhalten genau wie bei den Chloriden.

1. Essigsäurebromid, Bromacetyl $C_2H_3O.Br$. *Darstellung.* 33 Thle. rother Pl werden mit 90 Thln. Eisessig übergossen und 240 Thle. Brom zugetröpfelt (GAL, *A.* 12 Nach HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 83) nimmt man 1 Thl. Phosphor, 15 Thle. Essigsäu 40 Thle. Brom. — Siedep. 81° (RITTER, *A.* 95, 208). Beim Erhitzen mit Brom a entstehen die Bromide der gebromten Essigsäuren (GAL.). — Verhalten gegen URECH, *B.* 13, 1658.

2. Propionsäurebromid $C_3H_5O.Br$. Siedep.: 96—98°; spec. Gew. = 1,465 l (SESTINI, *Bl.* 11, 468).

3. Normalbutyrylbromid $C_4H_7O.Br$. Siedep.: 128° (BERTHELOT, *J.* 1857, 344

4. Isovalerylbromid $(CH_3)_2.CH.CH_2.COBr$. Siedep.: 143° (SESTINI).

XVIII. Säurejodide


$C_nH_{2n-1}O.J$.

Bildung. Durch Destillation der wasserfreien Alkalisalze mit Jodphosphor (CA *A.* 104, 111). Verhalten wie bei den Chloriden.

1. Essigsäurejodid, Jodacetyl $C_2H_3O.J$. *Darstellung.* 1 Thl. Phosphor wi $3^3/_4$ Thln. Essigsäureanhydrid übergossen und dann werden allmählich 5 Thle. Jod zuget

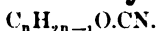
Flüssigkeit von erstickendem Geruch; raucht stark an der Luft. Siedep.: 108°; ew. = 1,98 bei 17° (GUTHRIE, *A.* 103, 335).

ropionsäurejodid $C_3H_5O.J$. Siedep.: 127—128° (SESTINI, *Bl.* 11, 469).

ormalbutyryljodid $C_4H_7O.J$. Siedep.: 146—148° (CAHOURS).

ovaleryljodid $(CH_3)_2.CHCH_2.COJ$. Siedep.: 168° (CAHOURS).

XIX. Säurecyanide



$C_nH_{2n-1}O.CN$.

an erhält die Cyanide durch Erhitzen der Säurechloride mit Cyansilber bei 100° eschmolzenen Rohr. Es sind Flüssigkeiten, welche durch Wasser langsam in Säure Cy gespalten werden (HÜBNER, *A.* 120, 334; 124, 315).

cetylcyanid $C_2H_3O.CN$. Siedep.: 93°. Geht bei vorsichtigem Behandeln mit Salz- n Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ über. Bei längerem Aufbewahren oder beim Be- n mit festem Aetzkali oder Natrium geht es in das polymere Diacetylcyanid).CN)$_2$ über. Dieses krystallisirt, schmilzt bei 69° und siedet bei 208—209°. Dampf- = 4,9 — 5,0 (ber. = 4,8). Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Kali zerfällt es ills in Blausäure und Essigsäure.

ovalerylcyanid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CN$. Siedep.: 145—150°. Zerfällt durch Zink rdünnte Schwefelsäure in Blausäure und Isovaleriansäure (HÜBNER, *A.* 131, 74).

XX. Säurerhodanide



$C_nH_{2n-1}O.SCN$.

etylrhodanid $C_2H_3O.S.CN$. — *Bildung.* Aus Chloracetyl und Rhodanblei. 132—133° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,151 bei 16°. Riecht äufserst 1. Zerfällt mit Wasser in Essigsäure und Rhodanwasserstoff. Verdünnte Säuren n dieselbe Spaltung und aufserdem Bildung von Persulfocyansäure, CS_2 und COS. yd wirkt heftig ein: man erhält Acetonitril, CO_2 und Ag_2S. Verbindet sich in her Lösung mit Ammoniakgas zu einem nicht flüchtigen, in Wasser sehr leicht n Oel, das mit Eisenchlorid sich blutroth färbt (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 295).

ityrylrhodanid $C_4H_7O.S.CN$. Siedet, unter Zersetzung, bei 180° (MIQUEL).

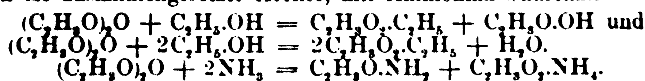
XXI. Säureanhydride



$(C_nH_{2n-1}O)_2O$.

Anhydride unterscheiden sich von den Säuren durch die Elemente des Wassers, önnen aus Säuren durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5) nur geringe Mengen An- gebildet werden. Die Anhydride entstehen aber sehr leicht bei der Einwirkung iurechloriden auf Alkalisalze der Säuren. $C_nH_{2n-1}O.Cl + C_nH_{2n-1}O.ONa =$ $_{-1}O)_2O + NaCl$ (GERHARDT, *A.* 87, 149). Die Darstellung fällt daher zuweilen er der Säurechloride zusammen. Gewinnt man nämlich Letztere unter Anwendung **kalisalzen**, so braucht nur für den vorliegenden Zweck die doppelte Menge an enommen zu werden. $POCl_3 + 4C_nH_{2n-1}O_2Na = 2(C_nH_{2n-1}O)_2O + NaPO_3$ Cl. — Durch Erwärmen der Säurechloride mit Säuren lassen sich ebenfalls sehr läfsig Säureanhydride darstellen (LINNEMANN, *A.* 161, 179).

e Anhydride sind flüchtige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und von höherem inkte als die zugehörigen Säuren. Ihr Verhalten entspricht ganz dem der Säure- e. Durch Wasser gehen sie langsam, rascher durch Alkalien, in Säuren über. Mit l bilden sie zusammengesetzte Aether, mit Ammoniak Säureamide.



$$(C_2H_3O)_2O + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_3O.OH \text{ und}$$
$$(C_2H_3O)_2O + 2C_2H_5.OH = 2C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O.$$
$$(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O_2.NH_4.$$

irch Natriumamalgam werden die Anhydride zu Alkohole reducirt (LINNEMANN, , 249). Die Anhydride verbinden sich mit wasserfreien Oxyden (CaO, BaO, PbO, beim Erhitzen über 100° zu Salzen. Buttersäureanhydrid liefert bei mehrtägigem a mit Aether $(C_2H_5)_2O$ auf 100° etwas Buttersäureester (J. BÉCHAMP, *A. ch.* [5]).

Wirken Säurechloride auf die Salze einer anderen Säure ein, so entstehen gem Anhydride. Besonders leicht gelingt dies mit dem Chlorid der **Benzoësäure** C_7 (Chlorbenzoyl). Die gemischten Anhydride dieser Säure zerfallen sämmtlich bei der lation: $2C_2H_3O.O.C_7H_5O = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O$. Da nun das Anhydrid der säure nicht flüchtig ist, so ergiebt sich aus dieser Reaktion folgendes Verfahren z stellung einfacher Säureanhydride: man destillirt ein Alkalisalz der Säure mit Ch zoyl: $2C_2H_3O_2Na + 2C_7H_5O.Cl = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O + 2NaCl$ (GERHARD

1. Ameisensäureanhydrid $(CHO)_2O$ existirt nicht. Chlorbenzoyl wirkt auf N formiat nach der Gleichung $CHO_2Na + C_7H_5OCl = CO + C_7H_5O.OH + NaCl$ (GERH

2. Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3 = (C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Entsteht in sehr g Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Essigsäure (GAL, ETARD, *B.* 9, 444). Aus acetyl und BaO bei 100° (GAL). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit Schwefelkohlenst 165° (BROUGHTON, *Z.* 1865, 306). $2Pb(C_2H_3O_2)_2 + CS_2 = 2(C_2H_3O)_2O + 2PbS$ — *Darstellung.* Man tropft 1 Mol. $POCl_3$ auf 4 Mol. Natriumacetat und destillirt (GE — Man destillirt 1 Mol. $C_2H_3O_2Na$ mit 1 Mol. Chloracetyl. — Man digerirt gleiche M Eisessig und Chloracetyl (KANONNIKOW, SAYTZEW, *A.* 185, 192). — Stark nach Ess riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137,9° (cor.); spec. Gew. = 1,0969 bei 0°; = 1,07 15,2° (KOPP, *A.* 94, 293). — Salzsäuregas wirkt bei 100° lebhaft ein, indem Ess und Chloracetyl entstehen (GAL, *A. ch.* [3] 66, 187). $(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3C$ $C_2H_3O.OH$. Chlor und Brom wirken bei 100° ebenfalls leicht ein nach der Glei $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = CH_2Cl.CO_2H + C_2H_3O.Cl$ (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, 1687. — Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Aceton (JAHN, *M.* 1, 696). — PCl_5 erzeugt acetyl (RITTER, *A.* 95, 208): $(C_2H_3O)_2O + PCl_5 = 2C_2H_3O.Cl + POCl_3$. — Gepu Chlorzink wirkt bei 100° ein unter Bildung von Essigsäure und einem braunen E körper $(C_4H_2O)_x$ (BAUER, *J.* 1861, 358). — Zerfällt beim Erhitzen mit (festem) Ch minium unter Abscheidung von Chloracetyl: $3(C_2H_3O)_2O + AlCl_3 = 3C_2H_3C$ $Al(C_2H_3O_2)_3$ (ADRIANOWSKY, *Ж.* 11, 116).

Verbindungen. $(C_2H_3O)_2O.2C_2H_3O_2K$. Entsteht beim Auflösen von trocknem acetat in Essigsäureanhydrid bei 100°. — Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und acetat (GERHARDT). — $SnO_2.2(C_2H_3O)_2O$. Entsteht beim Erhitzen von getrockneter Metazi mit Essigsäureanhydrid auf 165°. — Lange Nadeln. Beim Waschen mit Aether hinterbl Verbindung $SnO_2.(C_2H_3O)_2O$ (LAURENCE, *J.* 1872, 492).

Gemischte Anhydride. Unterchlorig-Essigsäureanhydrid (essigs Chlor) $CH_3.CO.OCl$ (SCHÜTZENBERGER, *A.* 120, 113; *J.* 1862, 240). — *Bildung.* säureanhydrid und Unterchlorigsäureanhydrid verbinden sich bei 0° zu einer nur Kälte und im Dunkeln beständigen Flüssigkeit: $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O = 2C_2H_3O.OCl$. spaltet die Verbindung sofort in Essigsäure und HClO. Bei gewöhnlicher Tem und im Lichte zersetzt sie sich allmählich und bei 100° explosionsartig in Ess anhydrid, Chlor und Sauerstoff. Metalle (Hg, Zn) wirken ein unter Bildung vo taten. Verbindet sich direkt mit Aethylen zu essigsalzsaurem Glykol. Durch Bro Jod wird Chlor ausgeschieden, indem Unterbromig-Essigsäureanhydrid u. s. w. ent ARONHEIM (*B.* 12, 26) vermochte diese Verbindung, ebenso das „essigsaure Jod" zu erhalten.

Unterjodig-Essigsäureanhydrid (essigsaures Jod) $C_2H_3O_2J$ bildet sich Einwirkung von Chlorjod auf trocknes Natriumacetat, lässt sich aber nicht isoliren. man Cl_2O in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, so scheiden sich g gelbe Nadeln $J(C_2H_3O_2)_2Cl$ aus. Diese sind eine Verbindung von essigs Chlor und Jod $(C_2H_3O_2.Cl + C_2H_3O_2.J)$, welche durch Wasser sofort in Ess Chlorjod, HCl und HJO_3 gespalten wird. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit säureanhydrid auf 100° tritt Zersetzung in Jodessigsäure, Chloracetyl, Meth und CO_2 ein (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 482, 590).

Aus $(C_2H_3O)_2O$, Jod und mehr Cl_2O erhält man farblose Prismen von $(C_2H_3$ $= (C_2H_3O)_2O.C_2H_3O_2J$. Dieser Körper zerfliefst rasch an der Luft unter Jodabsch Bei 100—140° explodirt er. Kupfer spaltet ihn in Acetat und Jodkupfer. — Al produkt der Einwirkung von Cl_2O auf das Gemisch von Essigsäureanhydrid und J steht die Säure $C_6H_9ClO_6$.

Cyansäure-Essigsäureanhydrid (essigsaures Cyan) $C_2H_3O_2.CN$. Di scheinlich polymere Form dieser Verbindung entsteht als pulverige Masse beim Zus bringen von Silbercyanat mit Chloracetyl. Bei der Destillation derselben erhält ma CO_2, ein bei 80—85° siedendes Gemenge von flüssigem, essigsaurem Cyan und Ace $CH_3.CO_2CN = CH_3.CN + CO_2$. Wasser zerlegt diese Flüssigkeit in CO_2 und A $CH_3.CO_2CN + H_2O = CH_3.CO.NH_2 + CO_2$ (SCHÜTZENBERGER, *A.* 123, 271).

weflig-Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2SO_3$ (TOMMASI, *B.* 7, 826.). *Bildung.* oracetyl und Bleisulfit. — Stark riechende Flüssigkeit; wird durch Wasser in re und SO_2 gespalten.

·tylpyrophosphorige Säure $P_2H_3(C_2H_3O)O_5 + 2H_2O$ (MENSCHUTKIN, *A.* 133, *Bildung.* Gleiche Moleküle Chloracetyl und phosphorige Säure werden 50 Stun- ; auf 120° erhitzt. — Krystallinische Masse, die bei 100° das Krystallwasser ver- in höherer Temperatur sich, ohne zu schmelzen, zersetzt. Zweibasische Säure. $H(C_2H_3O)O_5 + 2^1/_2H_2O$, in Wasser sehr lösliche, schief-rhombische Krystalle. — $_2H_3O)O_5$. Niederschlag. — $PbP_2H(C_2H_3O)O_5$. Weißer Niederschlag.

·tylpyrophosphorsaures Baryum $BaP_2H(C_2H_3O)O_7 + 2H_2O$ erhält man als ischen, in Wasser unlöslichen, in verdünnten Säuren schwer löslichen Nieder- durch Vermischen einer Lösung von acetylpyrophosphorigsaurem Baryum mit sung von BaO_2 in verdünnter HCl. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren Acetylpyrophosphorsäure nur sehr schwer in Phosphorsäure übergeführt, sehr er beim Schmelzen mit KHO oder Na_2CO_3 (MENSCHUTKIN, *A.* 136, 254).

cetylphosphorsäure $PH_3(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Silber- (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 170). — Zähe Flüssigkeit; zerfällt beim Kochen ser in Essigsäure und H_3PO_4. — $CaPH(C_2H_3O)_2O_6 + 2H_2O$. Nadeln, leicht löslich r. Das Bleisalz wird durch Fällung erhalten.

sel-Essigsäureanhydrid $Si(C_2H_3O)_4O_4$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 174). *r.* Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Chlorsilicium. — Krystallinische ieht rasch Wasser an und zersetzt sich mit Wasser heftig in Essigsäure und gela- ieselerde. Schmelzp.: 110°; Siedep.: 148° bei 5—6 mm. Unter gewöhnlichem rfällt der Körper bei 160—170° in $(C_2H_3O)_2O$ und SiO_2. Alkohol zerlegt ihn in r und Kieselerde, Ammoniakgas in Acetamid und Kieselerde.

selsäureacetyl-Triäthyläther $Si(OC_2H_5)_3(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Kieselsäure- l Essigsäureanhydrid bei 180° (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1866, 491). Flüssig; Siedep.: 7.

ıalten des Essigsäureanhydrids gegen As_2O_3, B_2O_3: SCHÜTZENBERGER, *J.* ; gegen $TiCl_4$: FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 178; gegen $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$: ID, *Bl.* 33, 253; gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 177.

pionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3 = (C_3H_5O)_2O$. Siedep.: 165° (LIMPRICHT, USLAR, 2), 168—169°; spec. Gew. = 1,0169 bei 15° (PERKIN, J. 1875, 520).

ttersäureanhydrid $C_8H_{14}O_3 = (C_4H_7O)_2O$. 1. Normalbuttersäure. *Dar-* Aus Chlorbutyryl und Buttersäure. — Siedep.: 191—193° (LINNEMANN); spec. 0,978 bei 12,5° (GERHARDT).

ischte Anhydride. Unterchlorig-Buttersäureanhydrid $C_3H_7.CO_2Cl$. — *r.* Aus Cl_2O und Buttersäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1862, 248). — Gelbes rfällt mit Jod in Cl und buttersaures Jod $(C_4H_7O)_3O_3J$, das auch aus ClJ und utyrat entsteht und in Nadeln krystallisirt.

butttersäureanhydrid. Siedep.: 180—181° (MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 501).

eriansäureanhydrid $C_{10}H_{18}O_3 = (C_5H_9O)_2O$. 1. Säure aus Fuselöl. Siedep.: IOZZA, *A.* 84, 107). — 2. Aus Trimethylessigsäure. Siedep.: 190° (BUTLEROW).

ronsäureanhydrid $C_{12}H_{22}O_3 = (C_6H_{11}O)_2O$. Flüssig (CHIOZZA, *A.* 86, 259).

anthsäureanhydrid $C_{14}H_{26}O_3 = (C_7H_{13}O)_2O$. Siedep.: 268—271°; spec. Gew. bei 21° (MEHLIS, *A.* 185, 371; vgl. MALERBA, *A.* 91, 102).

rylsäureanhydrid $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$. Siedep.: 280—290° (CHIOZZA, *A.*

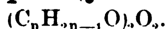
elargonsäureanhydrid $C_{18}H_{34}O_3 = (C_9H_{17}O)_2O$. Oel, leichter als Wasser, er- der Kälte und schmilzt bei + 5° (CHIOZZA, *A.* 85, 231).

lmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3 = (C_{16}H_{31}O)_2O$. Schmelzp.: 64° (VILLIER, *B.*

etyl-Arachinsäureanhydrid $C_{22}H_{42}O_3 = C_2H_3O.O.C_{20}H_{39}O$. Schuppen (aus Schmelzp.: 60° (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

leryl-Arachinsäureanhydrid $C_{25}H_{48}O_3 = C_5H_9O.O.C_{20}H_{39}O$. Schmelzp.: 68° RI).

XXII. Superoxyde der Säuren



$(C_nH_{2n-1}O)_2O_2$.

Beim Behandeln von Baryumsuperoxyd mit Säureanhydriden entstehen wenig ständige Superoxyde organischer Säuren: $2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + Ba(C_2H_3O$ Wie ihre Bildung, so entspricht auch ihr Verhalten dem des Wasserstoffsuperoxydes. sind ölige Körper, die sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen (Brodie, *J.* 1863, 31

1. **Acetylsuperoxyd** $(C_2H_3O)_2O_2$. *Darstellung.* BaO_2 wird in eine Lösung von $(C_2H_3O$ in Aether eingetragen. — Klebrige Flüssigkeit, zersetzt sich rasch an der Luft. Ble Indigolösung, scheidet aus HJ Jod ab, oxydirt Manganoxdulhydrat, reducirt aber nic CrO_3 oder $HMnO_4$.

2. **Butyrylsuperoxyd** $(C_4H_7O)_2O_2$ und **Isovalerylsuperoxyd** $(C_5H_9O)_2O_2$ sind Wasser wenig lösliche Oele.

XXIII. Säureamide



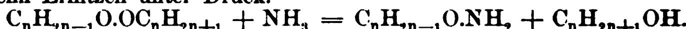
$C_nH_{2n-1}O.NH_2$.

Als Säureamide bezeichnet man Derivate, gebildet durch Austausch des Wasser (OH) in der Carboxylgruppe gegen Amid (NH_2). Von den Ammoniaksalzen unter den sich die Amide durch ein Minus von H_2O. Sie entstehen aus diesen Salzen d blofse Wasserentziehung (trockne Destillation) und gehen beim Kochen mit Säuren Alkalien leicht wieder in die Ammoniaksalze über. Ebenso beim Erhitzen mit W im zugeschmolzenen Rohr:



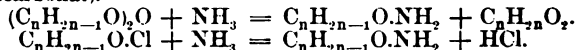
$$C_nH_{2n-1}O.ONH_4 - H_2O = C_nH_{2n-1}O.NH_2.$$

Die Amide entstehen ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf die zusam gesetzten Aether organischer Säuren. In der Kälte verläuft die Reaktion sehr lang rascher beim Erhitzen unter Druck.



$$C_nH_{2n-1}O.OC_nH_{2n+1} + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + C_nH_{2n+1}OH.$$

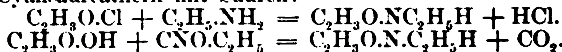
Leichter erhält man die Amide beim Behandeln der Anhydride mit Ammoniak, am quemsten aber aus den Chloriden und concentrirtem wässrigem Ammoniak (oder t nem Ammoniumcarbonat).



$$(C_nH_{2n-1}O)_2O + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + C_nH_{2n}O_2.$$
$$C_nH_{2n-1}O.Cl + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + HCl.$$

Die Amide entstehen auch noch bei der Destillation der Säuren mit Rhodank (Letts, *B.* 5, 669; Kekulé, *B.* 6, 112) $2C_2H_3O.OH + KCNS = C_2H_3O.NH_2 + KC$ $+ COS$. Da hierbei aber nur die Hälfte der Säure in Amid übergeht, so übergiefst das gut gekühlte Rhodankalium mit einem Gemisch äquivalenter Menge Säure Schwefelsäure (Hemilian, *A.* 176, 7) $2C_4H_7O.OH + 2KCNS + H_2SO_4 = 2C_4H_7O$ $+ K_2SO_4 + 2COS$. Man kocht einige Zeit und destillirt das Amid ab (Darstellung Amiden). Die Amide sind meist fest, und die niederen Homologen wenigstens unz flüchtig. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab reagiren neutral und entwickeln in der Kälte mit Kali kein Ammoniak. Sie verb sich mit Säuren (HCl, HNO_3), aber auch mit einigen Metalloxyden (besonders Hg Dessaignes, *A.* 82, 231).

Der Wasserstoff des Amidrestes kann durch Radikale vertreten werden. Säurech wirken direkt substituirend ein. Doch kann direkt nur ein Säureradikal eingeführt w Die Derivate mit 2 und 3 Säureradikalen entstehen bei der Einwirkung von Säure Säurenitrile. Die Einführung eines Alkoholradikals — etwa durch Behandeln der A mit Alkoholjodüren — gelingt nicht. Man erhält dergleichen Derivate aber durch handeln der Säurechloride (oder zusammengesetzten Aether) mit Alkoholbasen oder d Behandeln von Cyansäureäthern mit Säuren:



$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.NH_2 = C_2H_3O.NC_2H_5H + HCl.$$
$$C_2H_3O.OH + CNO.C_2H_5 = C_2H_3O.N.C_2H_5H + CO_2.$$

1. **Ameisensäureamid** (Formamid) $CHO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ame saurem Aethyl mit Ammoniak (Hofmann, *J.* 1863, 319); bei der Eiwirkung von Nat amalgam auf eine Lösung von Kaliumcyanat (Basarow, *B.* 4, 409). — *Darstellung.* erhitzt 2 Thle. trocknes Ammoniumformiat mit 1 Thl. Harnstoff so lange auf 140°, als Ammoniumcarbonat entweicht (Berend, *A.* 128, 335) $2CHO_2.NH_4 + CO(NH_2)_2 = 2CHO$ $+ (NH_4)_2CO_3$. — Flüssig; destillirt im Vacuum unzersetzt bei 150°. Unter gewöhnl Druck siedet es bei 192—195°, dabei zum Theil in CO und NH_3 zerfallend. Co trirte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak.

Methylformamid $CHO.N(CH_3)H$ (LINNEMANN, *J.* 1869, 601). *Bildung.* Bei der Destillation von ameisensaurem Methylamin. — Flüssig; Siedep.: 180—185° (GAUTIER, 1869, 618), 190° (LINNEMANN); spec. Gew. = 1,011 bei 19°.

Aethylformamid $CHO.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Aus cyansaurem Aethyl und Ameisensäure (WÜRTZ, *J.* 1854, 567); durch Destillation von ameisensaurem Aethylamin (LINNEMANN); aus Isopropionitril und Essigsäure oder aus salzsaurem Isopropionitril und Kalilauge (GAUTIER); die Verbindung des Chlorals mit Aethylamin zerfällt beim Destilliren in $CHCl_3$ und Aethylformamid (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Flüssig; Siedep.: 199° (WÜRTZ); spec. Gew. = 0,952 bei 21° (LINNEMANN); = 0,967 bei 2° (WÜRTZ).

Diäthylformamid $CHO.N(C_2H_5)_2$ (LINNEMANN). *Bildung.* Durch Destillation von ameisensaurem Diäthylamin. — Flüssig; Siedep. 175—178°; spec. Gew. = 0,908 bei 19°.

Isopropylformamid $CHO.N(C_3H_7)H$. *Bildung.* Aus Isocyanisopropyl und HCl. Bei 220° siedendes Oel (GAUTIER, *A.* 149, 158).

1. Essigsäureamid (Acetamid) $C_2H_3O.NH_2$. *Darstellung.* Man neutralisirt, im Wasserbade erwärmten Eisessig mit festem Ammoniumcarbonat (SMIT, *Bl.* 24, 539) und destillirt. Das bei 160° Uebergehende enthält bereits Acetamid (KÜNDIG, *A.* 105, 277). — Eigenthümlich riechende Krystalle. Schmelzp.: 78°; Siedep.: 222° (cor.). Spec. Gew. = 1,12 (MENDIUS); 1,159 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). In Wasser leicht löslich. Verhalten gegen Chlor: PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135.

Verbindungen: STRECKER, *A.* 103, 321.

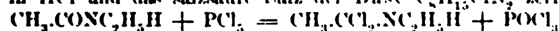
$Zn(C_2H_3O.NH)_2$ entsteht bei der heftigen Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetamid. Amorphes Pulver, giebt mit Wasser Acetamid (FRANKLAND, *J.* 1857, 419).

$Hg(C_2H_3ONH)_2$. *Bildung.* Duch Eintragen von gelbem HgO in eine wässrige Acetamidlösung. Krystallisirt aus Weingeist in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 195° (MARKOWNIKOW, *J.* 1863, 325). — $Ag(C_2H_3O.NH)$. Schuppen.

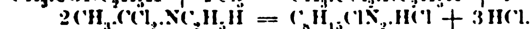
$2(C_2H_3O.NH_2).HCl$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine äther-alkoholische Lösung von Acetamid. Krystallisirt aus Alkohol in langen speerförmigen Krystallen. Zerfällt beim Erhitzen in Triacetodiamid, Acediamin $C_2H_6N_2$, Essigsäure, Chloracetyl und Salmiak.

$C_2H_3O.NH_2.HCl$ (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1896). — $C_2H_3O.NH_2.HNO_3$. Sehr sauer reagirende Krystalle.

Aethylacetamid $C_2H_3O.N(C_2H_5)H$. — *Bildung.* Aus Essigäther und Aethylamin (WÜRTZ, *A.* 76, 334); aus cyansaurem Aethyl und Essigsäure (WÜRTZ, *A.* 88, 315). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 0,942 bei 4,5° (WÜRTZ, *J.* 1854, 566). — PCl_5 wirkt auf Aethylacetamid heftig ein unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $CH_3.CCl_2NC_2H_5H$, die schon bei 50° in HCl und das salzsaure Salz der Base $C_8H_{15}ClN_2$ zerfällt:



$$CH_3.CONC_2H_5H + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NC_2H_5H + POCl_3$$



$$2CH_3.CCl_2.NC_2H_5H = C_8H_{15}ClN_2.HCl + 3HCl.$$

Das Platindoppelsalz dieser Base $2(C_8H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$ bildet rothgelbe, monokline Prismen. Die freie Base ist flüssig und unbeständig. Beim Erhitzen mit festem Kali zerfällt sie in KCl, Kaliumacetat und Diäthylacetamidin $C_8H_{14}N_2$ (WALLACH, *A.* 184, 108). $C_8H_{15}ClN_2 + 2KHO = KCl + KC_2H_3O_2 + C_6H_{14}N_2$.

Chloräthylacetamid $C_2H_3O.N.C_2H_5.Cl$ *Bildung.* Beim Chloriren von Aethylacetamid in der Kälte (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 106). — Nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unbeständig. — Eine analoge Bromverbindung scheint zu existiren.

Diacetamid $(C_2H_3O)_2NH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig auf 250° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127; KEKULÉ, *Lehrb.* 1, 574); $CH_3.CN + C_2H_3O.OH = (C_2H_3O)_2NH$. Beim Zersetzen des Triacetodiamids mit Salzsäure (STRECKER, *A.* 103, 327). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 210—215°. In Wasser sehr leicht löslich. Verbindet sich nicht mit Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und NH_3. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetamid entsteht neben salzsaurem Acetamid ein Körper $C_4H_6ClNO_2$ = salzsaures Diacetamid (?) (PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135).

Aethyldiacetamid $(C_2H_3O)_2NC_2H_5$ (WÜRTZ). *Bildung.* Durch Erhitzen von cyansaurem Aethyl mit Essigsäureanhydrid auf 200° $(C_2H_3O)_2O + C_2H_5NCO = (C_2H_3O)_2N(C_2H_5) + CO_2$. — Flüssig; Siedep.: 185—192°; spec. Gew. = 1,0092 bei 20°.

Triacetamid $(C_2H_3O)_3N$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf 200° (WICHELHAUS, *B.* 3, 847). — Krystallisirt aus Aether in kleinen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 78—79°. Reagirt neutral, verbindet sich nicht mit Ag_2O; geht leicht in Essigsäure und NH_3 über.

Triacetodiamid $(C_2H_3O)_3N_2H_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetamid säurestrome (STRECKER, *A.* 103, 327); beim Erhitzen von Propionitril $C_2H_5.CN$ schüssiger Essigsäure auf 200°. $2C_2H_5.CN + 3C_2H_3O.OH + H_2O = (C_2H_3O)_3$ $2C_2H_5O.OH$ (GAUTIER, *Z.* 1869, 127). — Nadeln. Siedep.: 212—217°. Leicht Wasser und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Aetzkali in Essigsäure und Am Der Körper kann als eine Verbindung von Acetamid mit Diacetamid betrachtet Leitet man in seine ätherische Lösung Salzsäuregas, so wird salzsaures Acetami und Diacetamid bleibt in Lösung.

3. Propionsäureamid $C_3H_5O.NH_2$ (SESTINI, *Z.* 1871, 34). Krystallisirt aus C Blättern. Schmelzp.: 75—76°. Spec. Gew. = 1,0335 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). — NH_2).HCl. — $(C_3H_5O.NH)_2Hg$. Quadratische Tafeln.

Diacetopropiondiamid $(C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2H_3 = C_3H_5O.NH_2 + (C_2H_3O)$ (GAUTIER, *Z.* 1869, 127). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propioni Essigsäure auf 200°. $2C_2H_5.CN + 2C_2H_3O.OH + H_2O = (C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2H_3 +$ OH. — Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 220°. Zerfällt mit Kalilauge in Es Propionsäure und NH_3.

4. Buttersäureamide $C_4H_7O.NH_2$. 1. Normalbutyramid. Tafeln. Sehr l Wasser. Schmelzp.: 115 (CHANCEL, *A.* 52, 294); Siedep.: 216° (BUCKTON, HOFM 1856, 516).

2. Isobutyramid. Schmelzp.: 100—102°; Siedep.: 216—220° (LETTS, *B.* 5, Schmelzp.: 124,5° (MÜNCH, *A.* 180, 340). In Wasser leicht löslich.

5. Valeriansäureamide $C_5H_9O.NH_2$. 1. Isovaleramid. (Fuselöl-)Säure. Sc 126—128°; Siedep.: 230—232° (LETTS, *B.* 5, 673).

2. Isobutylameisensäureamid schmilzt bei 135° (SCHMIDT, SACHTLE 193, 102).

3. Trimethylessigsäureamid. Blättchen (BUTLEROW).

6. Capronsäureamid. $C_6H_{11}O.NH_2$. Blättchen. Siedep.: 255° (HENRY, *B.* 2

7. Oenanthsäureamid $C_7H_{13}O.NH_2$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 95° (M *A.* 91, 103). Siedep.: 250—258° (MEHLIS, *A.* 185, 368).

8. Caprylsäureamid $C_8H_{15}O.NH_2$. Blätter. Schmelzp.: 110°. Siedet nicht u (FELLETÁR, *J.* 1868, 624).

9. Pelargonsäureamid $C_9H_{17}O.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 92—93° (SCHA *B.* 6, 1252; *Ж.* 6, 119).

Isononylamid $C_9H_{17}O.NH_2$. Aus Isononylnitril und alkoholischem Kali ein bei 81°, und aus isononylsaurem Ester mit NH_3 ein bei 105° schmelzend (KULLHEM, *A.* 176, 308).

10. Caprinsäureamid $C_{10}H_{19}O.NH_2$. Unter 100° schmelzende Schuppen (I *A.* 79, 243).

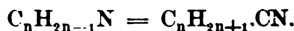
11. Myristinsäureamid $C_{14}H_{27}O.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tr $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MASINO, *A.* 202, 174). — S Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

12. Palmitinsäureamid $C_{16}H_{31}O.NH_2$. Schmelzp.: 101,5° (CARLET, *J.* 1859,

13. Stearinsäureamid $C_{18}H_{35}O.NH_2$. Schmelzp.: 107,5° (CARLET, *J.* 1859, 3

14. Arachinsäureamid $C_{20}H_{39}O.NH_2$. Schmelzp.: 98—99° (SCHEVEN, GÖSSM 97, 262).

XXIV. Säurenitrile



$$C_nH_{2n-1}N = C_nH_{2n+1}.CN.$$

Die Amide verlieren durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, P_2S_5) ein Molekü und gehen in Nitrile über. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 - H_2O = C_nH_{2n-1}N$. Die Nit identisch mit den Alkoholcyanüren. Man erhält sie aus KCy und Alkoholjodü durch Destillation von KCy mit ätherschwefelsauren Salzen. Sie entstehen auch Destillation organischer Säuren mit Rhodankalium neben Amiden (LETTS): $2C_2$ $+ KCNS = C_2H_3N + KC_2H_3O_2 + CO_2 + H_2S$. — SCHÜTZENBERGER (*A.* 123, hielt Nitrile bei der Destillation von Säurechloriden mit Silbercyanat. C_2H_3 $AgCNO = AgCl + C_2H_3O_2.CN = AgCl + C_2H_3N + CO_2$.

rile finden sich im thierischen Oele (erhalten durch Destillation von Knochen), ar entstehen sie dort durch die Einwirkung von NH_3 auf die Fettsäuren im ıfett (Leim liefert bei der trocknen Destillation durchaus keine Nitrile). Die olgender Säuren sind aus thierischem Oele isolirt worden: Propionsäure (in sehr Menge), Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure, Normalcapron- Isocapronsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure (WEIDEL, CIAMICIAN, 35).

ige Nitrile werden neben Holzgeist beim Glühen der abgedampften Melassen- e erhalten, nämlich: $CH_3.CN$ (in überwiegender Menge), $C_2H_5.CN$, Normal- N, Iso-$C_4H_9.CN$ (VINCENT, *Bl.* 31, 156).

Nitrile sind indifferente, flüssige, flüchtige Körper. Beim Erhitzen mit wässrigen ı oder Säuren zerfallen sie, wie die Amide, in NH_3 und Säuren. Besonders leicht lie Zerlegung mit HCl oder H_2SO_4. Wirken diese Säuren auf eine Lösung der in absolutem Alkohol ein, so erhält man sofort zusammengesetzte Aether (OTTO, TS, *B.* 9, 1590). Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure nehmen die Nitrile ne Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über (MENDIUS, *A.* 121, 129) CH_3. ıH = $CH_3CH_2.NH_2$. Sie verbinden sich mit Metallchloriden, wie $TiCl_4$, $SnCl_4$, HENKE, *A.* 106, 280). Ihre Verbindungen mit trocknem HJ, HBr und HCl schon durch kaltes Wasser in Säure und NH_4J u. s. w. zerlegt. — Beim Er- er Nitrile mit organischen Säuren entstehen substituirte Säureamide. Beim Er- mit Natrium erhält man polymere Verbindungen, die sich wie einsäurige Basen n.

eisensäurenitril HCN (Blausäure). Die Blausäure ist das einzige Nitril, sich wie eine Säure verhält. Ihre übrigen Reaktionen sind aber ganz jenen der Nitrile entsprechend. Sie zerfällt mit Salzsäure leicht in NH_3 und Ameisensäure. und H_2SO_4 geht sie in Methylamin über. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf fällt sie in CO und Acetamid (GAUTIER, *A.* 150, 188).

ze — siehe Cyanverbindungen.

tonitril (Cyanmethyl $CH_3.CN$. *Vorkommen.* Im rohen Steinkohlentheer-Benzol T, DELACHANAL, *Bl.* 33, 405). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von cetamid und 1 Mol. P_2S_5, wäscht das Produkt mit Natronlauge und digerirt mit PbO *A.* 152, 149). — Beim Behandeln von Acetamid mit PCl_5 entsteht ein Gemenge von il und PCl_3 (WALLACH, *A.* 184, 21). — Man kocht einige Tage lang am Kühler mit etwas Eisessig (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 456). — Acetonitril kann mit Vortheil aus l gewonnen werden. Es ist darin mit Alkohol gemengt, von dem man es durch Be- mit viel $CaCl_2$ und schliefsliche Rektification über P_2O_5 befreit (VINCENT, DELACHANAL). sig. Siedep.: 81,6°; spec. Gew. = 0,8052 bei 0°; = 0,7891 bei 15° (V., D.). mit pfirsichblüthrother Farbe. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° entsteht nid, und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid: Triacetamid. — Verbindet sich it trocknem Brom- oder Jodwasserstoff, schwerer mit HCl (GAUTIER, *A.* 142, Spec. Gew. und Siedep. der Gemische von Acetonitril mit Holzgeist oder Wein- INCENT, DELACHANAL. Das Gemenge aus 80% Holzgeist und 20% Acetonitril niedersten Siedepunkt (63,7°), ebenso jenes aus 56% Weingeist und 44% Aceto- iedep.: 72,6°). — *Verbindungen:* HENKE, *A.* 106, 281. — $C_2H_3N.2HBr$. Krystalle. .: 47—50°. Sublimirbar (ENGLER, *A.* 149, 306). — $C_2H_3N.2HgCy_2$. Wenig beständige (HENKE, *A.* 110, 202). — $2C_2H_3N.TiCl_4$. Sublimirbare Krystalle. — $2C_2H_3N.SnCl_4$. nisch. — $C_2H_3N.SbCl_5$. Sublimirbare Krystalle. — $C_2H_3N.AuCl_3$. — Acetonitril ver- sich bei 100° mit Brom zu $C_4H_6N_2.Br_2$ = $CH_2Br.CN.HBr$. Die Verbindung sirt in Säulen, sublimirt bei 65°. Zersetzt sich an feuchter Luft in HBr, NH_3, re und Dibromdiacetamid $N(C_2H_2BrO)_2.H$ (ENGLER, *A.* 133, 137; 142, 69).

anmethin $C_6H_9N_3$ (BAEYER, *B.* 2, 319; 4, 176). *Darstellung.* Cyanmethyl wird mit im Wasserbade erwärmt. — Monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle. t bei 180—181° und sublimirt in Nadeln. Wird von schmelzendem Kali nicht t. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° zum Theil in NH_3 und Essigsäure. $N_3.HCl$. Nadeln. — $C_6H_9N_3.HJ$. Blätter. — $C_6H_9N_3.J_2$. Rothe, vierseitige, in Wasser e Prismen. — $C_6H_9N_3.HJ.J_2$. Violette Krystalle. — $C_6H_9N_3.HNO_3$. — $C_6H_9N_3.2H_2SO_4$. $N_3.C_2H_2O_4+2H_2O$. — Chlor in die wässrige Lösung des Kyanmethins geleitet, bildet

lorkyanmethin $C_6H_8ClN_3+3H_2O$. Vierseitige Nadeln. In heifsem Wasser lich, wenig in kaltem. Schmelzp.: 165°. — Einsäurige, sehr beständige Base. t unzersetzt. — $C_6H_8ClN_3.HCl+H_2O$. — $(C_6H_8N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

mkyanmethin $C_6H_8BrN_3+3H_2O$. Vierseitige Nadeln. Schmelzp.: 141—142°.

3. Propionitril (Cyanäthyl) $C_2H_5.CN$. *Bildung.* Aus CyCl und Zinkäthyl (GAI 1868, 252). — *Darstellung.* Man erhitzt Jodäthyl mit reinem KCy und Alkohol auf 1 Chloräthyl in dem dreifachen Gewicht Alkohol (85%) gelöst wird mit KCy auf 100— erhitzt (ROSSI, *A.* 159, 79).

Die Destillation von KCy mit äthylschwefelsaurem Kalium liefert ein mit Alkohol ve reinigtes Propionitril. Wendet man auf 1 Thl. KCy 2 Thle. $KC_2H_5.SO_4$ an, so erhält man bei 79° siedende Flüssigkeit $C_3H_5N.3C_2H_5.OH$, welche nicht durch Wasser, Chlorcalcium oder trockne HCl zerlegt wird. Sie verbindet sich direkt mit $CaCl_2$, und diese Verbindung fällt beim Erhitzen wieder in $CaCl_2$ und $C_3H_5N.3C_2H_6O$. Die Dampfdichte (gef. = 1, statt 6,718) zeigt, dass die Verbindung des Propionitrils mit Alkohol nicht im Gaszusta existiren kann (GAUTIER, *Z.* 1868, 412).

Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 98,1° (cor.) (ENGLER, *A.* 133, 153); 97, (cor.); spec. Gew. = 0,80101 bei 0°; = 0,79375 bei 7,36° (gegen Wasser von 4°). A dehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 205. Spec. Gew. = 0,7998 bei 4° (GAUTIER). Wasser ziemlich leicht löslich und daraus durch $CaCl_2$ abscheidbar. Chlor wirkt Propionitril ein und erzeugt Dichlorpropionsäurenitril $CH_3.CCl_2.CN$. Brom verbin sich bei 100° direkt mit Propionitril zu dem krystallinischen, bei 64° schmelzenden I mid $C_2H_5CN.Br_2 = C_3H_4Br.CN.HBr$. Die Verbindung zieht begierig Wasser an u zerfällt dabei in NH_4Br und Dimonobrompropionamid $N(C_3H_4BrO)_2H$ (ENGLER, 142, 65). Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° e steht Diacetopropiondiamid (S. 220). Wendet man überschüssige Essigsäure an, so erh man Triacetodiamid und Propionsäure (GAUTIER, *A.* 150, 189). — $C_3H_5N.HCl$. Bildet bei zweimonatlichem Stehen von mit trocknem Salzsäuregas gesättigtem Cyanäthyl. Klinorh bische (?) Krystalle. Schmelzp.: 121°. Kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt wer (GAUTIER, *A.* 142, 289). — $C_3H_5N.2HBr$. Schmelzp.: 50—55° (ENGLER, *A.* 149, 307). $C_3H_5N.BCl_3$. Rhombische Prismen (GAUTIER). — $2C_3H_5N.TiCl_4$ (HENKE, *A.* 106, 280). $2C_3H_5N.SnCl_4$ (H.). — $C_3H_5N.SbCl_5$ (H.). — $2C_3H_5N.PtCl_4$. — $C_3H_5N.AuCl_3$(H.). $C_3H_5N.CNCl$, flüssig, Siedep.: 60—68°; wird durch Wasser zersetzt (HENKE).

Cyanäthyldoppelcyanüre. $4(C_2H_5.CN).Fe(CN)_2.2(C_2H_5.Cl).6H_2O$. *Bildung.* Beim leiten von HCl in eine alkoholische Lösung von $4HCy.FeCy_2$ (BUFF, *A.* 91, 253). — Kryst die sich an der Luft zersetzen und im Exsiccator über Kalk das Krystallwasser verlieren. setzt man ihre alkoholische Lösung mit Aether, so fallen Krystallschuppen des Körpers $4(C_2H_5$ $FeCy_2.6H_2O$ nieder. Auch diese Krystalle verlieren über Kalk alles Wasser.

$2(C_2H_5.Cy).PtCy_2.2H_2O$. *Bildung.* Man leitet HCl in eine Lösung von $2HCy.PtCy_2$ absolutem Alkohol. — Morgenrothe, rhombische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, dabei Alkohol und Platinblausäure zerfallend (THAN, *A.* 107, 315).

Kyanäthin $C_9H_{15}N_3$ (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 269). *Bildung.* Bei der wirkung von Kalium auf Cyanäthyl entstehen KCy, C_2H_6 und Kyanäthin. $2C_2H_5$ $+ Na_2 = C_2H_4Na.CN + CNNa + C_2H_6$ und $C_2H_4Na.CN + H_2O = C_2H_5.CN +$ NaO Gleichzeitig erfolgt eine theilweise Zerlegung des Cyanäthyls in NH_3 und Propion (E. MEYER, *J. pr.* [2] 22, 261). — *Darstellung.* In einem Kolben, der mit aufsteigend Kühler und einem 150 mm tief in Quecksilber tauchendem Ableitungsrohre versehen ist, bri man 1 Thl. (25—30 g) Natrium in Stücken und giefst in Portionen von ⅓ Thln. 8—9 völlig trocknes Cyanäthyl hinzu. Zuletzt wird im Oelbade erhitzt, so lange noch Natrium der Oberfläche zu sehen ist. Dann wird das freie Cyanäthyl abdestillirt und der Rückstand hitzt, bis Kyanäthin zu sublimiren anfängt. Man giefst nun die Masse in Wasser und kryst sirt das gefällte Kyanäthin aus Alkohol um. In der wässrigen Lösung bleibt ein Theil des Ky äthins gelöst und wird daraus durch Abdampfen gewonnen (E. MEYER). — Monokline Kryst (aus Alkohol); Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 189° (M.). Siedet bei 280° unter setzung. 1 Thl. löst sich bei 17° in 1365—1380 Thle. Wasser und in 17,6 Thle. Alko (von 90%) (M.) Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Verbindet sich Säuren. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Wird in saurer Lösung $KMnO_4$ leicht oxydirt zu Ameisensäure und NH_3. Verbindet sich mit Jodäthyl bei 1 Liefert beim Erhitzen mit HCl auf 180° eine Base $C_9H_{14}N_2O$.

$C_9H_{15}N_3.HCl + H_2O$. Grofse Prismen (M.). Ist bei 110° wasserfrei. — $(C_9H_{15}N_3.HCl)_2.Pt$ Rubinrothe Oktaëder. — $C_9H_{15}N_3.HNO_3$. Grofse Prismen; reagirt neutral. — $2C_9H_{15}N_3.Ag$ Mikrokrystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Kyanäthin verdünnter Salpetersäure mit $AgNO_3$ und NH_3 (MEYER).

Aethylkyanäthin. Das Jodür $C_9H_{15}N_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Ky äthin mit Jodäthyl auf 150° (MEYER). — Das entsprechende Chlorid bildet äufserst zerfl liche Nadeln. — $(C_9H_{15}N_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, kurze Nadeln, ziemlich schwer löslich Wasser. — $C_9H_{15}N_3.C_2H_5J$. Allmählich fest werdender Syrup.

…e $C_9H_{14}N_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Kyan… it überschüssiger Salzsäure (von 30%) auf 180—190° (MEYER). Man fällt die … Lösung mit NH_3 und krystallisirt die freie Base aus Wasser um. — Glänzende (aus Wasser), lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Sublimirt …ersetzt in Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 25° in 133 Thle. Wasser und bei 18° in …e. Alkohol (von 90%). Wenig löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. …neutral; die Salze reagiren sauer. Sehr leicht löslich in Alkalien und daraus …O_2 fällbar. Verbindet sich mit Jodäthyl und Chloracetyl, wird aber von Essig…ydrid bei 180° nicht angegriffen. Wird in alkalischer Lösung von $KMnO_4$ zu …d Propionsäure oxydirt. Giebt mit PCl_5 eine Base $C_9H_{13}ClN_2$.

…$_{14}N_2O.HCl$. Krystallpulver. — $(C_9H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen; …lich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_9H_{14}N_2O.HNO_3$. Monokline Prismen. — Bioxa… …$_{14}N_2O.C_2H_2O_4$. Schiefrhombische Säulen. — $Ag.C_9H_{13}N_2O$. Mikrokrystallinischer Nieder…sum löslich in Wasser, löslich in NH_3 und in HNO_3.

…thylderivate. Das Jodür $C_9H_{14}N_2O.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen der Base …O mit Jodäthyl auf 165° (MEYER). Es ist syrupförmig. — $(C_9H_{14}N_2O.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. …lbe (rhombische?) Tafeln.

…rbindung mit Chloracetyl $C_9H_{14}N_2O.C_2H_3O.Cl$. *Bildung.* Die Base $C_9H_{14}N_2O$ …t sich rasch mit Chloracetyl (MEYER). — Krystallpulver; wird von Wasser in …mponenten zerlegt.

…anconiin $C_9H_{14}N_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Chlorkyanconiin mit Zink …zsäure (MEYER). Man erhält hierbei ein Chlorzinkdoppelsalz, das man durch …zerlegt. Die freie Base wird mit Wasserdampf abgetrieben. — Flüssig. Siedep.: …5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht narkotisch, unangenehm. Ziem…ich in Wasser, mit alkalischer Reaktion. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. …iftig, ganz wie Coniin und sogar noch stärker als dieses. — $(C_9H_{14}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. …be (?) Blättchen.

…orkyanconiin $C_9H_{13}ClN$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Base $C_9H_{14}N_2O$ mit …EYER). $C_9H_{14}N_2O + PCl_5 = C_9H_{13}ClN + HCl + POCl_3$. — Man destillirt das …roxydchlorid ab, erhitzt den Rückstand auf 140—160°, giebt dann Wasser und …ssige Soda hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Hellgelbes, unangenehm …es, nicht unzersetzt siedendes Oel. Sehr schwache Base; die Salze werden schon …asser zersetzt. Wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen, mit alkoholi…Kali entsteht aber leicht Aethoxylkyanconiin. Wird beim Erhitzen mit alko…n Ammoniak auf 220° zum Theil wieder in Kyanäthin übergeführt.

…hoxylkyanconiin $C_{11}H_{18}N_2O = C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2$. *Darstellung.* Durch längeres …on Chlorkyanconiin mit alkoholischem Kali (MEYER). — Flüssig. Siedep.: 229—231°. …ach Kräutern. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210° …äthyl und die Base $C_9H_{14}N_2O$. Die Salze sind meist amorph. — $(C_{11}H_{18}N_2O.HCl)_2$. …unkelorangefarbene Oktaëder.

…e $C_9H_{16}N_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Kyanconiin, beim Behandeln von …nconiin mit Zink und Salzsäure (MEYER). — Reducirt sehr leicht FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung.

…tyronitril C_4H_7N. 1. Cyanpropyl. Siedep.: 118,5°; spec. Gew. = 0,795 bei 12,5° (… *A.* 64, 334).

…yanisopropyl. Siedep.: 107—108° (LETTS, *B.* 5, 669).

…leriansäurenitrile C_5H_9N. 1. Cyanbutyl (normales). Siedep.: 140,4° (cor. bei …m); spec. Gew. = 0,8164 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 171).

…yanisobutyl. *Bildung.* Bei der Oxydation von Leim (SCHLIEPER, *A.* 59, 15) …sein (GUCKELBERGER, *A.* 64, 76) mit Chromsäure; beim Einwirken von Chlor auf (SCHWANERT, *A.* 102, 228). — *Darstellung.* 300 g C_4H_9J, 98 g KCy, 98 g Wein… 25 g H_2O werden 3 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, HELL, *A.* …). — Siedep.: 126—128° bei 714 mm; spec. Gew. = 0,8227 bei 0°; = 0,8069 (E., H.).

…rimethylcarbinolcyanür. *Darstellung.* 110 Thle. $HgCy_2.2KCy$, 100 Thle. tertiäres …nd 75 Thle. trocknes Talkpulver bleiben 2—3 Tage lang bei höchstens 5° stehen. Dann … Wasser zu und destillirt aus dem Paraffinbad (BUTLEROW, *A.* 170, 154). — Krystal…Masse, schmilzt bei 15—16°, siedet bei 105—106°.

…trile $C_6H_{11}N$. 1. Isoamylcyanür $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CN$ (WÜRTZ, *A.* 106, 296). … 155°; spec. Gew. = 0,8061 bei 20° (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 302). — …$TiCl_4$. — $2C_6H_{11}N.SnCl_4$. — $C_6H_{11}N.SbCl_5$ (HENKE, *A.* 106, 284).

2. Dimethyläthylcarbinolcyanür $(CH_3)_2.C(C_2H_5).CN$ (WYSCHNEGRADSKY, 174, 56). Siedep.: 128—130°.

7. Oenanthsäurenitril. Normalhexylcyanür $C_7H_{13}N. = C_6H_{13}.CN$. Siedep.: 1 bis 178° (i. D.); spec. Gew. = 0,895 bei 22° (MEHLIS, *A.* 185, 368).

8. Caprylsäurenitril $C_8H_{15}N = C_7H_{15}.CN$. Siedep.: 194—195°; spec. Gew. = 0,8 bei 13,3° (FELLETÁR, *J.* 1868, 634).

9. Pelargonsäurenitril $C_9H_{17}N = C_8H_{17}.CN$. *Bildung.* Aus (Normal-)Octylj und KCN bei 180° (EICHLER, *B.* 12, 1888). — Siedep.: 214—216°; spec. Gew. = 0,7 bei 16°.

Isopelargonsäurenitril $CH_3.CH(C_6H_{13}).CN$. *Bildung.* Aus dem Jodür d Methylhexylcarbinols und KCN. Siedep.: 206°. Spec. Gew. = 0,8187 bei 14° (FELLETÁ *Z.* 1868, 665).

10. Cyancetyl $C_{17}H_{33}N = C_{16}H_{33}.CN$. Schmilzt bei 53° (KÖHLER, *J.* 1856, 5 Krystallinisch (BECKER, *A.* 102, 213); flüssig (HEINTZ, *J.* 1857, 445).

11. Cyanmyricyl $C_{31}H_{61}N = C_{30}H_{61}.CN$. Amorph; Schmelzp.: 75° (PIEVERLING, 183, 357).

XXV. Isonitrile (Carbylamine)



$C_nH_{2n+1}.NC.$

Lässt man Alkoholjodüre auf zwei Moleküle Cyansilber einwirken, so ent Alkoholcyanüre, in denen das Cyan vermittelst des Stickstoffes mit dem Alkohol zusammenhängt. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine nicht flüchtige Do verbindung des Isonitrils mit AgCy, aus welcher durch Destillation mit Cyanka lösung das Isonitril isolirt werden kann (GAUTIER, *A.* 146, 119; 149, 29; 155, 151, Sie entstehen ferner bei der heftigen Reaktion von alkoholischem Kali auf ein Ge von Chloroform und Alkoholbasen (HOFMANN, *A.* 144, 114; 146, 107). $C_2H_5.NH_2$ $CHCl_3 + 3KHO = C_2H_5.NC + 3KCl + 2H_2O$. Isonitrile entstehen auch beim Desti der Verbindungen von Senfölen mit Triäthylphosphin (HOFMANN, *B.* 3, 766), C_2H_5 $P(C_2H_5)_3 = C_2H_5.NC + P(C_2H_5)_3S$, und in kleiner Menge bei der Destillation von schwefelsauren Salzen mit KCy.

Die Isonitrile unterscheiden sich von ihren Isomeren durch einen widerlichen Ge Sie sieden niedriger als diese, werden von wässrigen Alkalien nicht angegriffen, zer aber mit Mineralsäuren sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen und ebenso beim hitzen mit Wasser auf 180°. $C_nH_{2n+1}.NC + 2H_2O = C_nH_{2n+1}.NH_2 + CH_2O_2$. — trocknem Chlorwasserstoff gehen sie Verbindungen ein, welche durch Wasser sofo Ameisensäure und Alkoholbasen zerlegt werden. Organische Säuren wirken lebhaf und erzeugen substituirte Ameisensäureamide. Die Isonitrile verbinden sich mit C (Unterschied von Nitrilen). Quecksilberoxyd oxydirt sie zu Isocyansäureäther C_nH NCO, doch entstehen gleichzeitig substituirte Ameisensäureamide (GAUTIER, *A.* 149,

1. Isocyanmethyl (Methylcarbylamin) $CH_3.NC$. Siedep.: 59,6° (GAUTIER, *A.* 222). Specifisch leichter als Wasser; löst sich in 10 Thle. Wasser bei 15°. — Essig wirkt nach der Gleichung ein: $CH_3.NC + 2C_2H_3O.OH = NCHO.(CH_3).H + (C_2H_3O$ — Quecksilberoxyd führt bei 45—50° das Isocyanmethyl in isocyansaures Methyl Erwärmt man das Gemisch auf 160°, so erhält man eine Verbindung von isocyanurs Methyl und Formamid. $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.NCO)_3.N(CHO).H_2 + CO$. Lässt HgO auf eine ätherische Lösung von Isocyanmethyl einwirken, so entsteht eine Verbindung: $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.NCO)_3.N(CHO)_2H$. — $2CH_3.NC.3HCl$. *Darstell* Man leitet HCl in eine ätherische Lösung von $CH_3.NC$. — Krystallinisch; giebt mit Kali Ameisensäure, $CH_3.NH_2$ und $CH_3.NC$. — $CH_3.NC.AgCy$. Schmelzp.: 80—90° (MEYER, *J.* 1858,

2. Isocyanäthyl (Isopropionitril, Aethylcarbylamin) $C_2H_5.NC$. Siedep.: 7 (*A.* 152, 222). Bei längerem Erhitzen auf 190° entsteht eine kleine Menge einer flüss polymeren Verbindung, die bei 200° explodirt (GAUTIER, *Bl.* 11, 221). — Essigsäure sich mit Isocyanäthyl um in Aethylformamid und Essigsäureanhydrid. Quecksilberox wirkt auf in Aether gelöstes Isocyanäthyl und erzeugt eine Verbindung $C_9H_{21}N$ [= $2N(CHO.C_2H_5.H).C_2H_5.NC$, NH_3], die krystallisirt und bei 112° schmilzt. Dane entsteht Formamid. — $2C_2H_5.NC$, 3HCl. Giebt beim Behandeln mit Kalilauge wesent Aethylformamid, neben Ameisensäure, Aethylamin und Isocyanäthyl.

Bromid $C_2H_5NCBr_2$. *Bildung.* Man trägt Brom in eine Lösung von Isocyanä in CS_2 ein (TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 185). — Schweres, nicht flüchtiges Oel. Zersetzt an feuchter Luft.

3. **Isocyanisopropyl** (Isopropylcarbylamin) $C_3H_7.NC$ (GAUTIER, *A.* 149, 155). Siedep.: 87°. Wässrige Salzsäure wirkt nicht so rasch zersetzend ein, wie auf Isocyanäthyl. Es entsteht dabei Isopropylformamid.

4. **Isocyanisobutyl** (Isobutylcarbylamin) $C_4H_9.NC$ (GAUTIER, *A.* 152, 221). Siedep.: 114—117°; spec. Gew. = 0,7873 bei 4°.

5. **Isocyanisoamyl** (Isoamylcarbylamin) $C_5H_{11}.NC$ (HOFMANN, *A.* 146, 109). Siedep.: 137°.

XXVI. Amidine



$C_nH_{2n+2}N_2 = C_nH_{2n-1}(NH).NH_2$.

Die Amidine sind Säureamide, in welchen der Sauerstoff durch die zweiwerthige Gruppe NR vertreten ist (WALLACH, *A.* 184, 121). Sie entstehen durch successives Behandeln der Amide mit PCl_5 und NH_3. I. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 + PCl_5 = C_nH_{2n-1}Cl_2.NH_2 + POCl_3$. — II. $C_nH_{2n-1}Cl_2.NH_2 + NH_3 = C_nH_{2n-1}(NH).NH_2 + 2HCl$. Ferner aus den Amiden durch Entziehung eines Moleküls Säure (durch Erhitzen der Amide im Salzsäurestrome) $2CH_3.CONH_2 = CH_3.CO(NH)NH_2 + C_2H_3O.OH$.

Die Amidine sind einsäurige, im freien Zustande sehr unbeständige Basen. Sie zerfallen leicht in Ammoniak und Säuren: $C_nH_{2n-1}(NH)NH_2 + 2H_2O = C_nH_{2n}O_2 + 2NH_3$.

1. **Methenylamidin** (Formamidin) $CH_4N_2 = CH(NH)NH_2$ (GAUTIER, *Z.* 1867, 659). Absoluter Alkohol wirkt sehr heftig auf salzsaure Blausäure ein. $2CNH.HCl + 2C_2H_6.OH = CH_4N_2.HCl + C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5$. Das salzsaure Formamidin krystallisirt aus Alkohol in Körnern. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Schmelzp.: ... Zerfällt bei 100° in HCN und NH_4Cl und beim Versetzen mit Kali sofort in Ameisensäure und NH_3. — Die Salze des Formamidins krystallisiren schwer und sind zerfliefslich. — $2(CH_4N_2.HCl).PtCl_4$. In Wasser leicht lösliche, orangerothe Quadratoktaëder.

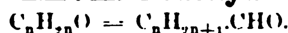
Diacetylmethenylamidin $C_5H_8N_2O_2 = N(C_2H_3O).CH.NH(C_2H_3O)$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Orthoameisenester $CH(OC_2H_5)_3$ mit Acetamid auf 180° (WICHELHAUS, *B.* 3, 2). I. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_3O.NH_2 = CH_2(C_2H_3O)_2N_2 + 3C_2H_5$... — II. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_3O.NH_2 = CH_4N_2 + C_2H_6O + C_2H_4O_2.C_2H_5$. — Würfelförmige Krystalle. Geht beim Erhitzen mit Wasser in essigsaures Methenyldiamin über. — In der Mutterlauge von der Darstellung des Diacetylmethenylamidin findet sich ein **isomeres, zweisäuriges Methenyldiamin.** (?) — $CH_4N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle.

2. **Aethenylamidin** (Acediamin) $C_2H_6N_2 = CH_3C(NH)NH_2$ (STRECKER, *A.* 103, 328). *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrome entweichen Triacetdiamid, Essigsäure und Chloracetyl, im Rückstande bleibt salzsaures Acediamin. $2CH_3.CO.NH_2 + HCl = CH_3.C(NH)NH_2 + HCl + C_2H_3O.OH$. — Dieses Salz krystallisirt aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in Säulen. Es reagirt neutral. — $2(C_2H_6N_2.HCl).PtCl_4$, in Wasser leicht lösliche, gelbrothe Krystalle. Das freie Acetamidin reagirt stark alkalisch, zerfällt aber schon beim gelinden Erwärmen in NH_3 und Essigsäure.

Aethenyldiäthylamidin $C_6H_{14}N_2 = CH_3.C.(NC_2H_5).NC_2H_5.H$ (WALLACH, *A.* 184, ...). *Bildung.* Die bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aethylacetamid entstehende Base $C_6H_{13}Cl.N_2$ wird mit festem Aetzkali destillirt (S. 219). — Bei 165—168° siedendes Oel, mit Wasser mischbar; riecht und reagirt stark alkalisch. Zerfällt leicht beim Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Aethylamin.

3. **Propionamidin** $C_3H_8N_2 = C_2H_5.C(NH).NH_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Moleküle Cyanäthyl und Isobutylalkohol, Versetzen der Lösung mit alkoholischem Ammoniak und Verdunsten im Vacuum scheidet sich das **salzsaure** Salz $C_3H_8N_2.HCl$ aus. Es bildet sehr zerfliefsliche, lange Prismen, die bei 133° schmelzen. Concentrirte Kalilauge scheidet daraus ein Oel ab, wahrscheinlich freies Propionamidin (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1484).

XXVII. Aldehyde



$C_nH_{2n}O = C_nH_{2n+1}.CHO$.

Alle primären Alkohole verlieren bei der Oxydation zunächst zwei Atome Wasserstoff und geben in Aldehyde (*al*cohol *dehyd*rogenatum) über. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels erzeugt Säuren. Die Aldehyde sind Uebergangsprodukte zwischen Alkoholen

und Säuren. Sie entstehen durch Oxydation der Alkohole und werden durch Natrium amalgam (bei Gegenwart von Wasser) wieder zu Alkoholen reducirt (WÜRTZ, *A.* 123, 14 Sie oxydiren sich sehr leicht, schon an der Luft, zu Säuren und reduciren daher die L sungen der edlen Metalle. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Aldehyde ammoniakalischer Silberlösung: beim Erwärmen wird das Silber unter Spiegelbildu reducirt. Die Säuren lassen sich zu Aldehyden reduciren, indem man ihre Kalksalze Calciumformiat (LIMPRICHT, *A.* 97, 368; PIRIA, *A.* 100, 104) oder mit einem Gemen von Calciumoxalat und Kalkhydrat (BOGUSCH, *Ж.* 7, 47; *B.* 8, 164) glüht. $Ca(C_2H_3O$ $+ Ca(CHO_2)_2 = 2C_2H_3O.H + 2CaCO_3$. — $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2CaC_2O_4 + Ca(HO)_2 = 2C_2H$ $H + 4CaCO_3$. Hierbei wird gleichzeitig der correspondirende Alkohol gebildet (C $CO_2)_2Ca + 3(HCO_2)_2Ca = 2C_2H_5(OH) + 4CaCO_3 + 2CO$ (PAGLIANI, *B.* 10, 205 Aldehyde entstehen auch bei der Einwirkung von trockner Oxalsäure und Natriumamalg auf Säurechloride (BAEYER, *B.* 2, 98).

Die Aldehyde zeichnen sich durch eine ungemeine Beweglichkeit des Moleküls Keine Reihe organischer Körper ist mehr geeignet, in die verschiedenartigsten Reaktio einzugehen. Die Mehrzahl dieser Reaktionen erklärt sich aus dem Bestreben des Sa stoffes in der Aldehydgruppe R.CHO aus der doppelten Bindung in die einfache über gehen. Die Aldehyde wandeln sich sehr leicht in polymere Modifikationen um. Sie binden sich mit Alkalibisulfiten zu Additionsprodukten (BERTAGNINI, *A.* 85, 179 268), die beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalicarbonaten wieder in ihre Bestandt zerlegt werden. Die Aldehyde verbinden sich mit Ammoniak, Alkoholbasen und Sä Das Ammoniak lagert sich, bei niederer Temperatur, direkt an die Aldehyde an entweicht aus diesen Verbindungen nur beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien. W Ammoniak bei höherer Temperatur auf Aldehyde ein, so tritt Wasser aus, und es stehen Basen. Die Ammoniakverbindungen der Aldehyde verbinden sich mit H_2S, C CNH.

Die primären und secundären Alkoholbasen wirken, selbst in der Kälte, Wasserabscheidung auf Aldehyde ein. Aus der Menge des gebildeten Wassers lässt ein Schluss auf die Constitution der Basen ziehen (S. 164). Man erhält bei dieser aktion indifferente Körper, welche beim Erwärmen mit Mineralsäure wieder in Alde und Alkoholbasen zerfallen.

Die Säureamide verbinden sich ebenfalls unter Wasseraustritt mit Aldehyden indifferenten Körpern, welche durch Säuren oder Alkalien wieder gespalten werden kö Bei der Einwirkung von PCl_5 wird der Sauerstoff in den Aldehyden durch Chlor, b Behandeln mit H_2S durch Schwefel vertreten. Chlor und Brom wirken substituirend Aldehyde ein. Man kann die Aldehyde betrachten als Anhydride zweiatomiger Alko $C_nH_{2n+1}.CH(OH)_2$, die im freien Zustande nicht existiren, da in ihnen zwei Hydr am selben Kohlenstoffatome hängen. Diese Alkohole wären isomer mit den Glykolen, ihre Anhydride, d. h. die Aldehyde sind isomer mit den Alkoholoxyden, z. B. Aethylen

$$\left.\begin{array}{l}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{array}\right\rangle O$$

, Aldehyd $CH_3.CHO$. Und wirklich verbinden sich die Aldehyde mit Molekülen eines Alkohols oder einer Säure zu Verbindungen, die natürlich isomer mit den analogen Derivaten der Glykole, sich aber von diesen Derivaten durch niedern Siedepunkt unterscheiden und beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien w Aldehyd abscheiden. (Beim Anfangsgliede — Ameisensäurealdehyd — fallen beide mere Reihen von Derivaten zusammen.) Die Aldehyde verbinden sich mit Cyansäure; verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserst

Die Darstellung der Aldehyde erfolgt am besten durch Oxydation primärer kohole mit einer wässrigen Lösung von Chromsäureanhydrid (PFEIFFER, *B.* 5, 699). Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wirkt zu heftig ein und bildet Säuren sowie Säure

1. Ameisensäurealdehyd (Formaldehyd) $CH_2O = H.COH$. Nur in wässriger sung bekannt. *Bildung.* Ein mit Holzgeist beladener Luftstrom wird über eine glüh Platinspirale geleitet (HOFMANN, *A.* 145, 357; *B.* 2, 152). Ameisensaurer Kalk giebt b Glühen Holzgeist (LIEBEN, ROSSI, *A.* 167, 293; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 526) und F aldehyd (MULDER, *Z.* 1868, 265; *A.* 159, 366). Beim Erhitzen von überschü Aethylen mit Sauerstoff auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). — *Darstellung.* Mischung von Holzgeistdampf und Luft wird durch eine nicht zu enge Platinröhre, die Bündel dünner Platindrähte enthält, geleitet. Die Röhre wird gelinde erwärmt. Aus dem De entfernt man durch Destillation den Holzgeist und dann durch Ausfrieren das Wasser (HOFMA *B.* 11, 1686).

Die wässrige Lösung des Formaldehydes reducirt ammoniakalische Silberlö unter Spiegelbildung und scheidet beim Einleiten von H_2S Krystalle des Körpers (CH ab. Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxy

$H_2O)_3$ über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und löslich ist. Trioxymethylen entsteht auch bei der Einwirkung von oxalsaurem r Silberoxyd auf Jodmethylen CH_2J_2; beim Erhitzen von essigsaurem Methylen er auf 100° (BUTLEROW, *A.* 111, 242); bei der Elektrolyse von mit verdünnter äure angesäuertem Glykol, Glycerin, Mannit und Glukose (RENARD, *A. ch.* [5] Am zweckmäfsigsten gewinnt man es durch Erhitzen von wasserfreiem Calcium-$(C_2H_3O_3)_2$ mit 6—8 Thln. Schwefelsäure auf 170—180° (HEINTZ, *A.* 138, 43). $= (CH_2O)_3 + 3H_2O + 3CO$. Auch beim Erhitzen der freien Glykolsäure auf bildet sich wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444).

xymethylen ist eine undeutlich krystallinische Masse, die bei 152° schmilzt, n unter 100° sublimirt. Es hat in der Kälte fast gar keinen, in der Wärme rfen, reizenden Geruch. Mit Wasser auf 100° erhitzt, löst es sich vollständig. pfdichte des Trioxymethylen (= 1,06 HOFMANN) zeigt, dass dieser Körper gasen in die einfache Form CH_2O übergeht. PJ_3 wirkt auf Trioxymethylen lung von CH_2J_2. Beim Kochen mit Kalkwasser entstehen Ameisensäure und eine zuckerartige Substanz, Methylenitan (BUTLEROW, *A.* 120, 295). Silberoxyd unter Spiegelbildung zu Ameisensäure (HEINTZ, *A.* 138, 322). Trioxymethylen trocknen Chlorwasserstoff und bildet eine unbeständige ölige Verbindung, aus Wasser Trioxymethylen abscheidet (BUTLEROW). Leitet man trocknes Ammober erwärmtes Trioxymethylen, so entsteht die einsäurige Base Hexamethylen-$H_{12}N_4$, welche aus Alkohol in Rhomboëdern krystallisirt, in Wasser leicht, in lkohol wenig und in Aether fast unlöslich ist. Sie sublimirt schon bei 100°; kalisch. Beim Kochen des in Alkohol wenig löslichen salzsauren Salzes mit itt der Geruch nach Trioxymethylen auf (BUTLEROW, *A.* 115, 322). $2C_3H_6O_3 = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$.

saurer **Ameisensäurealdehyd** (essigsaures Methylen) $C_5H_8O_4 = CH_2$. — *Bildung.* Aus CH_2J_2 und Silberacetat (BUTLEROW, *A.* 107, 111). — Siedep.: 170°. Zerfällt mit Wasser bei 100° in Essigsäure und Trioxymethylen w, *A.* 111, 245).

aldehyd-essigsaures Methyl $C_4H_8O_3 = CH_2.\langle{OCH_3 \atop OC_2H_3O}$. *Bildung.* Aus Methyläther $CH_2.OCH_2Cl$ und $K.C_2H_3O_2$ (FRIEDEL, *B.* 10, 492). — Siedep.: . Zerfällt mit Alkalien oder Wasser in Holzgeist, Essigsäure und Trioxymethylen. efelwasserstoff in eine Lösung von Trioxymethylen geleitet, giebt einen Niedern Trimethylensulfid (Trithioformaldehyd) $(CH_2S)_3$. Derselbe Körper beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff (GIRARD, *A.* 100, 306; *Z.* 1870, 314), lium oder Allylsenföl (HOFMANN, *B.* 1, 176) mit Zink und Salzsäure und aus d K_2S (HUSEMANN, *A.* 126, 294). Trimethylensulfid krystallisirt aus Benzol $CHCl_3$) in quadratischen Prismen von durchdringendem Geruch. Schmelzp.: mpfdichte = 5,08 (gef.), entsprechend der Formel $C_3H_6S_3$. Sublimirt unzersetzt. in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung scheidet z von Salzen Verbindungen aus. — $C_3H_6S_3.HgCl_2$. In Wasser unlösliche Nadeln. $AgNO_3.H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in rhomboïdalen Blättern. — $C_3H_6S_3.2AgNO_3$. — $2C_3H_6S_3.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $3C_3H_6S_3.2PtCl_2$ (GIRARD, *Z.* 1870, 314; *B.* 2, 152; 3, 584). — Beim Erhitzen von $C_3H_6S_3$ mit Silbersulfat auf 170° entoxymethylen (GIRARD, *J.* 1870, 591).

meres Trioxymethylen $(C_3H_6O_3)_2$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse von mit r Schwefelsäure (10 Thle. H_2O, 1 Thl. H_2SO_4) angesäuertem Glycerin (3 Vol. 2 Vol. verd. H_2SO_4) neben Trioxymethylen u. s. w. (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 311). rauner Syrup. Schwärzt sich bei 80—100° und verbreitet Caramelgeruch. Sehr lich in Wasser und Alkohol. Nicht gährungsfähig. Reducirt Silbernitrat und sche Lösung. Wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Lösung gefällt. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Identisch mit tan (S. oben). (?)

$_{12}O_6.3BaO$. — *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von $C_6H_{12}O_6$

$S_2O)_2.H_2O$. — *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von rohem thylen (erhalten durch Elektrolyse von mit verd. H_2SO_4 angesäuertem Glycerin) *A. ch.* [5] 17, 307). — Amorph, hart, wachsartig. Schmelzp.: 80—82; Siedep.: . Löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol und

aldehyd (Essigsäurealdehyd) $C_2H_4O = CH_3.CHO$. *Vorkommen.* Im enbranntwein (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 253); im „Vorlauf" des rektificirten

(über Kohle filtrirten) Spiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 2, 403; 4, 787; KEKULÉ, *B.*
— *Bildung.* Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Glykol (WÜRTZ, *A.* 108, 86), u
Weingeist auf stark erhitztes Chlorzink (GREENE, *Bl.* 29, 457); aus Aethylenbrom
Wasser bei 150—160° (CARIUS, *A.* 131, 172); aus Bromäthylen C_2H_3Br und
silberacetat (SAYTZEW, *Z.* 1867, 675; LINNEMANN, *A.* 143, 347), wobei neben
Aldehyd eine Verbindung $C_2H_4O.Hg_2Br_2$ entsteht. Beim Erhitzen eines Ge
von Aethylen und CO_2 auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Bei der Des
von Kupferlaktat (ENGELHARDT, *A.* 70, 243) und bei der Elektrolyse von milch
Kali (KOLBE, *A.* 113, 244). Bei der Oxydation von Albuminaten; bei der t
Destillation des Zuckers. Bei der Absorption von Acetylen durch Schwefelsäur
Gew. = 1,35) und Destillation des Produktes mit Wasser (LAGERMARK, ELTEK
10, 637). $CH \vdots CH + H_2O = CH_3.CHO$. — *Darstellung.* Durch Destillation d
ficirten Spiritus, daher käuflich. — Man destillirt ein Gemenge von 4 Thln. Weingeist
6 Thln. Braunstein, 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (LIEBIG, *A.* 14, 13
100 Thln. Alkohol, 150 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 200 Thln. Schwefelsäure, welche vorher i
dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurden (STÄDELER, *J.* 1859, 329). Vom gut g
Destillat wird ein Theil abdestillirt, dieser mit $CaCl_2$ vermischt und dann am Rückflu
bis zum Kochen erhitzt. Die Dämpfe leitet man in trocknen Aether, der nachher mit
niakgas gesättigt wird. Zwei Thle. des hierbei entstehenden Niederschlages (Aldehydam
werden in 3 Thln. H_2O gelöst und mit einem Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Th
destillirt. Die Aldehyddämpfe leitet man durch ein auf 22° erhitztes Chlorcalcium
Aetherartig, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 20,8°; spec. Gew. = 0,8009
(KOPP, *A.* 64, 214). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird aus der w
Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim Kochen von Aldehyd mit Aetzk
steht gelbbraunes Aldehydharz (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 153).

Reaktion auf Aldehyd. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit
lösung und wenig Ammoniak und erwärmt. Es tritt Spiegelbildung ein.

Polymere Modifikationen. Spuren fremder Beimengungen ($COCl_2$, $ZnCl_2$,
bewirken eine Polymerisation des Aldehydes. Bei niederer Temperatur entsteh
Metaldehyd, bei mittlerer und höherer Paraldehyd (KEKULÉ, ZINCKE, *A.* 16
Beide Formen werden durch Aetzkali nicht gebräunt und geben mit PCl_5 dasselbe
lidenchlorid, wie normaler Aldehyd (GEUTHER, *Z.* 1865, 32; KEKULÉ, ZINCKE).
gegen Salzsäure verhalten sie sich wie dieser. Durch Erhitzen für sich geht der A
nicht in polymere Modifikationen über (GEUTHER, CARTMELL).

Paraldehyd (Elaldehyd) $(C_2H_4O)_3$. Versetzt man Aldehyd mit wenig HCl,
SO_2, $ZnCl_2$, so tritt Erhitzung des Aldehyds und eine fast völlige Umwandlung
aldehyd ein. Dasselbe erfolgt unter explosionsartigem Aufkochen auf Zusat
Tropfens concentrirter Schwefelsäure. Das Rohprodukt wird unter 0° abgekühlt
trirt, gepresst und destillirt. — Paraldehyd entsteht, wenn mit SO_2 (GEUTHER,
MELL, *A.* 112, 16) oder mit Cyan (LIEBEN, *A. Spl.* 1, 114) gesättigter Aldehyd
Tage in der Kälte stehen bleibt; ferner beim Erhitzen von Aldehyd mit Jodäthyl
(LIEBEN). — Paraldehyd ist flüssig und siedet bei 124° (i. D.); spec. Gew. = 0,998
(KEKULÉ, ZINCKE). Siedep.: 123,2—123,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,9943 bei 20
Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 26). Die Dampfdichte (gef. = 4,583) entspricht der
$C_6H_{12}O_3$. 100 Vol. Wasser lösen 12 Vol. Paraldehyd bei 13°; bei 30° trübt
Lösung, und bei 100° scheidet sich etwa die Hälfte des gelösten Paraldehyds ab
Bei der Destillation geht Paraldehyd zum Theil in gewöhnlichen Aldehyd über;
man mit wenig Schwefelsäure, so ist diese Umwandlung eine totale (WEIDE
A. 66, 152). Beim Erhitzen von Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 160°
dieselbe Verbindung wie aus gewöhnlichem Aldehyd. Wässriges Ammoniak wi
100° nicht auf Paraldehyd ein (GEUTHER).

KEKULÉ und ZINCKE (*B.* 3, 468) ertheilen dem Paraldehyd die Const
$O\langle{CH(CH_3)O \atop CH(CH_3)O}\rangle CH.CH_3$. Daraus berechnet BRÜHL (*A.* 203, 44) die theoretisch
kularrefraktion $M_A = 52,77$, welche mit der gefundenen = 52,48 sehr nahe überein

Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$. *Darstellung.* Man leitet durch Aldehyd einige Bla
oder SO_2 und kühlt sofort durch ein Kältegemisch, filtrirt nach 1—2 Stunden den
Metaldehyd ab und destillirt das Filtrat mit etwas Schwefelsäure. Hierdurch wird
aldehyd wieder in Aldehyd übergeführt, und beim Stehen im Kältegemisch entsteht ei
Menge Metaldehyd u. s. f. (K., Z.). Metaldehyd entsteht auch beim Stehen von rei
dehyd mit Stücken Chlorcalcium.

Nadeln oder quadratische Prismen, die bei 112—115° ohne zu schmelzen sub
Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther u. s. w. Beim Erh

...olzenen Röhren auf 120° geht Metaldehyd völlig in Aldehyd über. Ebenso beim ...n mit verdünnter Schwefelsäure.

...aldehyd (C_2H_4O)x. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aldol $CH_3.CH(OH).CH_2$. ...ÜRTZ, *J.* 1878, 612). — Siedep.: 280—285°; 170° bei 20 mm. In Wasser löslich.

...h Erhitzen von Aldehyd mit wässrigen Lösungen von Kaliumformiat, Natrium... ...ler Seignettesalz auf 100° (LIEBEN) und bei der Einwirkung von Chlorzink ...*A.* 117, 141) entsteht Crotonaldehyd C_4H_6O (KEKULÉ, *A.* 162, 92). Erhitzt ...ehyd mit Zinkspänen auf 100°, so bildet sich Crotonaldehyd, Aldol $C_4H_8O_2$ ... bei 220° destillirende Flüssigkeit $C_8H_{10}O_2$, die sich mit Alkalidisulfiten ver... ...IBAN, *J.* 1872, 433). Aldehyd auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt ...r Bildung von Paraldehyd, Crotonaldehyd, Aethylen, C_3H_6 u. s. w. (GREENE, ...5). Zinkäthyl und Aldehyd bilden secundären Butylalkohol — Natrium... ...n führt wässrigen Aldehyd in Weingeist über. Gleichzeitig entsteht wenig ...ykol $C_4H_{10}O_2$. — Chlor wirkt auf trocknen Aldehyd im Sonnenlichte ein und ...loracetyl und Chloracetyl-Aldehyd (WÜRTZ, *A.* 102, 93; *Z.* 1871, 362). Leitet ...or in wässrigen Aldehyd, so erhält man Chloral, Butyrchloral (PINNER, *A.* ... und Dichloraldehyd (WÜRTZ, VOGT, *Bl.* 17, 402). Chlor erzeugt aus Par... ...ieselben Produkte. Durch Chloriren von alkoholhaltigem Aldehyd erhielt PINNER ...15) neben Butyrchloral und anderen Körpern ein bei 215—220° siedendes Oel ..., das sich nicht in Wasser löste und beim Behandeln mit Natronlauge eine bei ...' siedende Flüssigkeit $C_5H_8Cl_2$ lieferte. Diese verbindet sich mit Brom zu ...$C_5H_8Cl_2Br_2$, Siedep.: 230—240°. In Essigäther gelöster Paraldehyd (oder Alde... durch Brom in Dibromaldehyd und Bromal übergeführt (PINNER, *A.* 179, 67). ...phorsuperchlorid erzeugt mit Aldehyd gechlortes Chloräthyl $CH_3.CHCl_2$ ...t, *A.* 105, 321; BEILSTEIN, *A.* 113, 110). Ebenso liefert PCl_3Br_2 gebromtes ...l $CH_3.CHBr_2$ (PATERNÒ, PISATI, *B.* 5, 289). PBr_5 bildet einen unbeständigen ... 145° siedenden Körper $C_4H_7BrO_2$, der beim Erhitzen mit alkoholischem Kali ... übergeht und mit Wasser auf 180° erhitzt Aethylenbromid abscheidet. $2C_2H_4O$ ... $C_4H_7BrO_2 + PBr_3 + HBr$ (TAWILDAROW, *Ж.* 7, 129; *A.* 176, 17). — Trocknes ...egas in reinen Aldehyd geleitet, scheidet öliges Aethylidenoxychlorid ...r Aldehyd, isomer mit Dichloräther) $C_4H_8Cl_2O$ ab. $2C_2H_4O + 2HCl = CH_3$. ...$HCl.CH_3 + H_2O$ (LIEBEN, *A.* 106, 336). (Darstellung des Aethylidenoxychlorids: ...*A.* 175, 46). Dasselbe bildet eine bei 116—117° siedende Flüssigkeit, spec. Gew. ... bei 12°, welche beim Erwärmen mit Wasser in HCl und Aldehyd zerfällt. ... und Aethylidenoxychlorür bilden secundären Butyläther $(C_4H_9)_2O$ (KESSEL); ...entstehen bei 100—200° Tetrabrom-$C_4H_6Br_4O$ und Octobromäther $C_4H_2Br_8O$, ...ystallisirtem $C_4H_2Br_4$ und Perbromäther $C_4Br_{10}O$ (?). Aehnlich wirkt Jod ... — Bleibt mit HCl gesättigter Aldehyd einige Tage stehen, so bilden sich Croton-... Chlorbuttersäurealdehyd und ein Körper $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. Bei der Destillation im ...me bleibt Chlorbuttersäurealdehyd zurück, während Crotonaldehyd und später ...er $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ übergehen. Letzterer bildet rhombische Plättchen oder Tafeln, ...ei 98°, löst sich nicht in Wasser (KEKULÉ, *A.* 162, 102). — Bleibt ein Gemisch ...hyd und wässriger Salzsäure einige Tage stehen, so bildet sich β-Oxy... ...urealdehyd (Aldol) $C_4H_8O_2$ und später das Anhydrid desselben $(C_4H_7O)_2O$ ... — Salzsäuregas in ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol geleitet erzeugt ...oräther $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$.

...ldehyd (Sulfaldehyd). Leitet man H_2S in wässrigen Aldehyd (WEIDEN... ...66, 158), so scheidet sich ein Oel („roher Thialdehyd") aus, das bei —8° fest ... dann bei —2° schmilzt (PINNER, *B.* 4, 258). Es ist ein Gemenge von C_2H_4S ...$_4O)x + C_2H_4S$ (KLINGER, *B.* 9, 1893; 11, 1024) und geht beim Destilliren oder ...im Durchleiten von HCl in Trisulfaldehyd $C_6H_{12}S_3$ über. Dieser bildet ...artig riechende, rhombische Nadeln (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 124, 114), fängt ...u destilliren an und zersetzt sich bei 260°, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. ...hte = 6,25 (ber. = 6,27) (HOFMANN, *B.* 3, 589). Trisulfaldehyd entsteht ... Behandeln von Paraldehyd mit H_2S. Versetzt man seine alkoholische Lösung ...alkoholischen Lösung von Silbernitrat, so krystallisirt beim Erkalten die Ver... $C_6H_{12}S_3.2AgNO_3$ in glänzenden Flittern.

...ialdehyd $(C_2H_4S)_3$. Leitet man in eine concentrirte, sehr saure wässrige ...n Aldehyd Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich Krystallnadeln von C_2H_4O. ... (Schmelzp.: 35°) aus. Das Filtrat von diesen Krystallen giebt bei weiterem ... mit H_2S ein bei 70—80° schmelzendes Gemenge, aus welchem durch Alkohol ...schwerer lösliche α-Thialdehyd abgeschieden werden kann. Leichter erhält man

α-Thialdehyd, wenn man rohen, flüssigen Thialdehyd in Wasser **suspendirt, recht** mit H_2S behandelt und das erhaltene Oel $8C_2H_4S.H_2S$ (das durch **concentrirte** säure nicht verändert wird) mit einigen Tropfen Aldehyd versetzt. **Trägt man d** vorsichtig in concentrirte Schwefelsäure ein, so fällt auf Zusatz von **Wasser β-Thia** aus (KLINGER, *B.* 11, 1023). — „Fester Sulfaldehyd" entsteht leicht beim **Einleit** H_2S in eine wässrige Aldehydlösung, die mit Jod versetzt ist (**BÖTTINGER**, *B.* 11, α-Thialdehyd krystallisirt aus verdünnten Lösungen (in Eisessig oder Alkohol) in Säulen. Schmelzp.: 101°; Siedep.: 246—247°. Dampfdichte = 6,0 (gef.). **Geht** Chloracetyl in β-Thialdehyd über. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu **Essigsäure** Oxalsäure, Schwefelsäure, unter Abscheidung von Aldehyd und Schwefel. — (C $AgNO_3$. Nadeln. — $(C_2H_4S)_3.3AgNO_3$. Mikroskopische Prismen. Beide Salze **scheide** Erwärmen mit NaCl wieder α-Thialdehyd ab. „Fester Sulfaldehyd" geht beim **Erhitz** Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 160° in Aethyldisulfid über (BÖTTINGER).

β-Thialdehyd $(C_2H_4S)_3$. *Bildung.* Aus rohem Thialdehyd und **Chloracet** concentrirte Schwefelsäure (vgl. α-Thialdehyd). Krystallisirt aus Eisessig in **lang** deln. Schmelzp.: 125—126°. Siedet bei 245—248° fast unzersetzt. **Dampfdich** = 6,0 (KLINGER, *B.* 11, 1023). — *Verbindungen:* $C_6H_{12}S_3.AgNO_3$. Nadeln. — ($3AgNO_3$. Blättchen (KLINGER). — Aus Trisulfaldehyd und Jodmethyl entsteht b Trimethylsulfinjodür (KLINGER, *B.* 10, 1879). Beim Erhitzen mit Kupfer Trisulfaldehyd in CuS und Pseudobutylen (ELTEKOW, *B.* 10, 1904).

Aldehyd und Alkalidisulfite $C_2H_4O.(NH_4.H.SO_3)$. *Bildung.* SO_2 **wird** alkoholische Lösung von Aldehydammoniak geleitet (REDTENBACHER, *A.* 65, 40). — Nadeln, die sich bei 100° zersetzen und sich auch nicht ohne Zersetzung **umkryst** lassen. Sie lösen sich in weniger als 1,5 Thl. Wasser von 16°. Verdunstet m mit Ammoniumdisulfit versetzte Aldehydlösung über Schwefelsäure, so hinterbleiben Nadeln einer wasserärmeren Verbindung $C_2H_4O.NH_3.SO_2$ (BUNTE, *A.* 170, 311). SEN (*A.* 102, 324) erhielt denselben Körper beim Behandeln von zerflossenem Am mit SO_2. Derselbe zersetzt sich nicht bei 100°, lässt sich umkrystallisiren und l erst in etwas mehr als 6 Thle. Wasser von 16°. Beim Erwärmen mit Säuren z beide Verbindungen in Aldehyd, NH_3 und SO_2. Bei der Destillation von $C_2H_4O.NH$ für sich, oder mit Kalk, entsteht Dimethylamin. — $C_2H_4O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. (BUNTE). — $C_2H_4O.KHSO_3$. Undeutliche Krystalle (BUNTE). — $2C_2H_4O.(HSO_3)_2Ba$. Sc in Wasser leicht löslich.

Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3 = CH_3.CH\langle^{OH}_{NH_2}$. — *Darstellung.* Trock moniakgas wird in eine ätherische Lösung von Aldehyd geleitet (LIEBIG, *A.* 14, 133). — Rhomboëder, in Wasser leicht löslich, sehr wenig in Aether. Schmelzp.: 70—80°, d unzersetzt bei 100°. Bräunt sich bei Gegenwart von Aldehyd, daher schon an de indem die Kohlensäure der Letzteren Aldehyd frei macht (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 28 1684). Entwickelt mit Kalilauge, in der Kälte, kein Ammoniak, wohl aber beim E Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in seine Componenten zerlegt. I koholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet beim Stehen mit CH_3J Kryst $N(CH_3)_3.HJ$ aus (DIEZ, *A.* 90, 301).

Aethylidenimidsilbernitrat $(C_2H_4.NH)_2.AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Man 1 Vol. Aldehyd mit 3 Vol. Alkohol und $\frac{1}{2}$ Vol. Ammoniak, unter Abkühlung, u mit Silberlösung und Alkohol (LIEBERMANN, GOLDSCHMIDT, *B.* 10, 2179; 11, 1 Krystallinischer Niederschlag, nicht allzu leicht löslich in Wasser, giebt beim damit einen Silberspiegel. Hält sich im trocknen Zustande fast unverändert an Monokline Krystalle (aus wässrigem Ammoniak). Krystallisirt (wasserfrei) triklin (M *J.* 1877, 432).

Beim Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung von (4 Mol.) Aldehyd-Ammon (1 Mol.) Ag_2SO_4 krystallisiren die Verbindungen: $Ag_2SO_4.(C_2H_4.NH)_3.3H_2O$ (Tafeln); $(C_2H_4NH)_4.6H_2O$ (Prismen) und $Ag_2SO_4.(C_2H_4.NH)_3NH_3.3H_2O$. (MIXTER *J.* 1879, 402).

Hydracetamid $C_6H_{12}N_2 = (CH_3.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bleibt Aldehyd in übersch alkoholischen Ammoniak gelöst 5—6 Monate bei gewöhnlicher Temperatur ste hinterbleibt beim Verdunsten an der Luft amorphes Hydracetamid. — $3C_2H_4O$ - $= C_6H_{12}N_2 + 3H_2O$. Graugelbes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich. neutral, verbindet sich aber mit Säuren. — $C_6H_{12}N_2.2HCl$. — Hydracetamid mit

oder Säuren gekocht zerfällt in Ammoniak und Oxytrialdin $C_6H_{11}NO$ = CH_3. CH_3. CH_3.

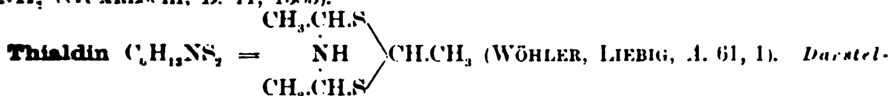
oder $(CH_2:CH)_2N.(CH_3.CH.OH)$ (?)

$C_6H_{12}N_2 + H_2O = C_6H_{11}NO + NH_3$. Oxytrialdin ist ein amorphes, braunes Pulver, leicht löslich in Wasser. Einsäurige Base. $C_6H_{11}NO.HCl$. — $(C_6H_{11}NO)_2.H_2SO_4$.

Oxytetraldin $C_8H_{13}NO = (CH_3{:}CH)_4.N(OH)$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak auf 90—100° (BABO, *J.* 1857, 387; HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1858, 347). — *Darstellung.* Aldehydammoniak wird mit Weingeist auf 110—120° erhitzt (SCHIFF). — $4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{13}NO + 3NH_3 + 3H_2O$. Hierbei entsteht zugleich Collidin $C_8H_{11}N$ (WURTZ). — Gelbbraunes Pulver, in Wasser wenig löslich, gar nicht in Aether. Einsäurige Base, amorphe Salze bildend.

Oxypentaldin $C_{10}H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Adehydammoniak über 100°, neben Oxytetraldin (BABO; SCHIFF). $5C_2H_4O.NH_3 = C_{10}H_{15}NO + 4H_2O + 4NH_3$. — Dunkelbraun, amorph, in Wasser kaum löslich. Einsäurige Base.

Carbothialdin (thiocarbaminsaures Diäthyliden) $C_5H_{10}N_2S_2 = NH_2.CS.SN(CH.CH_3)_2$. — *Bildung.* Eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet auf Zusatz von CS_2 Krystalle von Carbothialdin aus, die in Wasser und Aether so gut wie unlöslich sind, sich aber in Säuren, nach Art einer Base, lösen. Mit HCl gekocht zerfällt der Körper in Aldehyd, NH_3 und CS_2 (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 65, 43). $2C_2H_4O.NH_3 + CS_2 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O$. Carbothialdin entsteht auch bei der Einwirkung von Aldehyd auf thiocarbaminsaures Ammoniak (MULDER, *A.* 165, 235). Kaliumpermanganat oxydirt zu H_2SO_4, CO_2, KCN und Essigsäure. Mit Eisenchlorid entsteht Eisenrhodanid; die mit HCl versetzte Eisenchloridlösung erzeugt aber NH_4Cl, Aldehyd und $NH_2.CS.S_2.CS.NH_2$ (GUARESCHI, *B.* 11, 1383).



Thialdin $C_6H_{13}NS_2$ = NH<(CH(CH₃).S)₂>... (WÖHLER, LIEBIG, *A.* 61, 1). *Darstellung.* Durch eine Lösung von 1 Thl. Aldehydammoniak in 12—16 Thln. H_2O, welche man mit 10—15 Tropfen Ammoniak auf je 30 g Lösung versetzt hat, leitet man 4—5 Stunden lang H_2S hindurch. Die gefällten Krystalle werden mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und diese Lösung nach dem Zusatz von $^1/_3$ Vol. Alkohol an der Luft verdunstet. $3C_2H_4O.NH_3 + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O$.

Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1856, 518), die bei 43° schmelzen und im Dampfstrome unzersetzt destilliren, für sich erhitzt aber zersetzt werden. In Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Silberlösung in Aldehyd, Ag_2S und $NH_4.NO_3$. — Kaliumpermanganatlösung erzeugt H_2SO_4, Essigsäure und Aethylidensulfonsaures Kalium $C_2H_4(SO_3K)_2$ (GUARESCHI, *B.* 11, 1692). — Thialdin reagirt neutral, bildet aber mit Säuren krystallisirte Salze.

Salze: BRUSEWITZ, CATHANDER, *J. pr.* 98, 315. — $C_6H_{13}NS_2.HCl$. Lange Säulen, in Wasser viel leichter löslich als in Alkohol (L., W.) — $C_6H_{13}NS_2.HBr$. Gerade, rhombische Prismen. — $C_6H_{13}NS_2.HJ$. Prismen oder Blätter. — $C_6H_{13}NS_2.HNO_3$. Feine Nadeln (L., W.) — $(C_6H_{13}NS_2)_2.H_2SO_4$. Rhombische Krystalle (RAMMELSBERG). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (B., C.). — $C_6H_{13}NS_2.H_3PO_4 + H_2O$. Feine, leicht lösliche Nadeln.

Thialdin mit einer Lösung von Jodmethyl in Aether versetzt, scheidet Krystalle von $C_6H_{13}(CH_3)NS_2.J$ aus, die sich nicht in Aether lösen, aus ihrer wässrigen Lösung aber durch Kali unverändert gefällt werden. Silberoxyd zerlegt die Verbindung in AgJ, Ag_2S, Aldehyd, NH_3 und $N(CH_3)_4OH$ (HOFMANN, *A.* 103, 93).

Selenaldin $C_6H_{13}NSe_2$ (LIEBIG, WÖHLER). — *Darstellung.* Wie Thialdin. — Kleine Krystalle, deren Lösungen sich an der Luft bald zersetzen.

Aldehyd-Acetamid $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.CH(N.C_2H_3O.H)_2$. — *Bildung.* Durch Erhitzen von Aldehyd mit Acetamid. — Prismatische Krystalle; Schmelzp.: 169°; wird durch Säuren gespalten (TAWILDAROW, *B.* 5, 477).

Aldehyd-Cyanamid (Triäthylidenmelamin) $C_9H_{14}N_6O = (C_2H_4)_3N_3(CN)_3.H_2O$ (KNOP, *A.* 131, 253). Aldehyd löst Cyanamid und verwandelt sich mit demselben in 24 Stunden in einen harzigen Körper, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung der Substanz wird durch Anilin, $CHCl_3$ oder C_6H_6 blättrig gefällt. In CS_2 ist der Körper unlöslich, besitzt aber denselben Brechungscoëfficienten wie CS_2 und kann daher nicht darin wahrgenommen werden.

Aldehyd und Blausäure. Cyanwasserstoffaldehyd $C_2H_4O.CNH = CH_3.CH(OH).CN$. Wasserfreie Blausäure verbindet sich langsam mit Aldehyd zu Milchsäurenitril (s. d.). — Versetzt man ein Gemisch gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30 procentiger Lösung) mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen öliges α-Amidopropionitril, $C_3H_6N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$, aus. Dieses zerfällt bald in NH_3 und nadelförmiges α-Imidopropionitril

$C_9H_9N_3$, welches das Hauptprodukt bildet. Nach 4—5wöchentlichem Stehen ist dem propionitril Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ beigemengt, und Letzteres geht endlich zum Tl Parahydrocyanaldin über. Wird dem Gemisch von Aldehydammoniak und Blausäure meh säure zugesetzt, so entsteht vorzugsweise Hydrocyanaldin (ERLENMEYER, PASSAVANT, 120). — Wird ein Gemenge von Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure gekocht, stehen Salmiak und Alanin $CH_3.CH(NH_2)CO_2H$.

Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4 = N\left(CH\left\langle{CH_3 \atop CN}\right.\right)_3$. *Bildung.* Aus Aldehydamm Blausäure und verdünnter Salzsäure (STRECKER, *A.* 91, 349). $3C_2H_4O.NH_3 + 3C$ $2HCl = C_9H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$. — Hydrocyanaldin bildet sich unstreiti aus α-Amidopropionitril. $3C_3H_6N_2 = C_9H_{12}N_4 + 2NH_3$ (ERLENMEYER, PASSAVAN

Kurze Krystalle. Scheidet sich aus einer ätherischen Lösung von Imidopropi in grofsen, monoklinen Prismen ab. Schmelzp.: 115° (E., P.) Sublimirt beim lang Erhitzen unzersetzt. — 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,18 Thle.; 100 Thle. ab Alkohol lösen bei 18° 1,27 Thle. Hydrocyanaldin. Leicht löslich in Aceton, zi schwer in Aether, fast gar nicht in CS_2 (E., P.) Silbernitrat erzeugt erst beim E einen Niederschlag von AgCN, zugleich treten NH_3 und Aldehyd auf. Auch Ka scheidet erst beim Erwärmen Aldehyd und NH_3 ab.

Parahydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$. *Bildung.* Bei mehrmonatlichem Stehen ein HCl bis zur sauren Reaktion versetzten Gemenges von Aldehydammoniak und Bla Rascher bildet sich der Körper, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle Amido nitril, Imidopropionitril und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. $C_3H_6N_2 + C$ $+ HCl = C_9H_{12}N_4 + NH_4Cl$ (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 135).

Rhombische Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 230—232°. Sublimirt beim lang Erhitzen ohne Zersetzung. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,01 Thle., 100 Thle luter Alkohol lösen bei 18° 0,04 Thle. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in A Verhält sich gegen Kali wie Hydrocyanaldin. — Beim Erhitzen mit Silberlösung e — weit schwieriger als bei Hydrocyanaldin — ein Niederschlag von Cyansilber.

Base $C_{19}H_{15}N_5$ (?). Beim Verdunsten einer Lösung von Aldehydammoniak und säure (ohne Zusatz von Salzsäure) soll nach H. STRECKER (*A.* 130, 222) ein $C_{19}H_{15}N_5$ entstehen. ERLENMEYER und PASSAVANT erhielten, unter diesen Umst nur ein Gemenge von Amido- und Imidopropionitril. Die Beschreibung von H. STRE Base passt auf Imidopropionitril.

Cyansäuredampf in Aldehyd geleitet bildet CO_2 und Trigensäure (Aeth biuret).

Aldehydchloracetyl (Aethylidenchlorüracetat), $C_2H_4O.C_2H_3OCl$ = $CH{OC_2H_3O \atop Cl}$ (SIMPSON, *A.* 109, 156). Aldehyd verbindet sich bei 100° mit Chlor Dieselbe Verbindung erhielt WÜRTZ bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. 120—124° siedende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser. Wird durch E Aldehyd, HCl und Essigsäure zersetzt. — Chlor wirkt bei Gegenwart von Jod b ein und erzeugt essigsaures Trichloräthyl $CHCl_2.CHCl.C_2H_3O_2$, eine nicht un bei 250—280° siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser Essigsäure abs (KESSEL, *B.* 10, 1999). — Brom in auf 100—103° erhitztes Aldehydchloracetyl get bildet bromessigsaures Bromäthyl.

Aldehydbromacetyl $C_2H_4O.C_2H_3OBr$ (TAWILDAROW, *A.* 176, 21). Sehr unbest Flüssigkeit, die bei 135—145° nicht ohne Zersetzung siedet.

Bromderivate des Aldehydbromacetyls.

Bromessigsaures Bromäthyl $C_4H_6Br_2O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_3$. — *Bi* Beim Eintröpfeln von Brom in auf 100—103° erhitztes Aldehydchloracetyl (KES 10, 1999). — Siedep.: 130—135° bei 350—370 mm. Zersetzt sich bei der Dest unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,962 bei 17°. Unlöslich in Wasser. beim Kochen mit überschüssigem, absoluten Alkohol in Bromessigester, Bromäthyl, und Crotonaldehyd (KESSEL, *B.* 11, 1916).

Bromessigsaures Dibromäthyl $C_4H_5Br_3O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_2Br$ *Bildung.* Aus bromessigsaurem Bromäthyl und 1 Mol. Brom bei 120° (KESSEL, 1920). — Stark rauchendes Oel. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder A unter Abscheidung eines Aldehyds. Nicht unzersetzt destillirbar.

Bromessigsaures Tribromäthyl $C_4H_4Br_4O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CHBr_2$ *Bildung.* Aus bromessigsaurem Bromäthyl und 2 Mol. Brom bei 160° (KESSI Eigenschaften und Verhalten wie beim bromessigsauren Dibromäthyl.

Bromessigsaures Tetrabromäthyl $C_4H_3Br_5O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CHBr$ *Bildung.* Aus bromessigsaurem Tribromäthyl und Brom, im Rohr, bei 170° (K

fast unzersetzt bei 175—177°. Wird von Wasser rasch zersetzt. Ebenso durch Alkohol, wobei C_2H_5Br, Bromessigsäureester und Dibromessigsäureester, aber hydartiger Körper auftreten.

messigsaures Pentabromäthyl $C_4H_2Br_6O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CBr_3$. — *Bil-* us bromessigsaurem Tetrabromäthyl und 1 Mol. Brom (KESSEL). — Siedet fast t bei 195—198°.

gsaurer Aldehyd $C_6H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_2H_3O)_2$ (GEUTHER, *A.* 106, 249). — . Man erhitzt Aldehyd und Essigsäureanhydrid auf 180°. Entsteht auch aus hloracetyl und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (SCHIFF, *B.* 9, 304). — siedet bei 168,8° (cor.); spec. Gew. = 1,061 bei 12°. Zerfällt mit Aetzkali in und Essigsäure. Wasser wirkt nur langsam ein.

hydsalpeteräther (Acetoäthylnitrat) $C_2H_4O.2(C_2H_5.NO_3)$ (NADLER, *A.* . *Bildung.* Durch trockne Destillation von Salpeter mit äthylschwefelsaurem — Gewürzhaft riechende, süss schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 84—86°; spec. 1,0451 bei 19°. Ueber den Siedepunkt erhitzt, explodirt es heftig. Mit Wasser rhbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Aetzkali in Aldehyd und Salpeter.

hydharz. *Darstellung.* Man vermischt gleiche Volume reinen absoluten Aldehyd ol, kühlt im Kältegemisch ab und fügt überschüssiges concentrirtes alkoholisches Kali ach 24stündigem Stehen erhitzt man einige Zeit am Kühler, bis aller Geruch ver- ist (CIAMICIAN, *M.* 1, 199). — Verhält sich ganz wie die natürlichen Terpen- l giebt bei allen Reaktionen nur Produkte aus der aromatischen Reihe. Beim iit Zinkstaub entstehen: Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$, m- und p-Aethyltoluol C_9H_{12} ylnaphtalin $C_{11}H_{10}$; mit concentrirter Salpetersäure wird Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ und beim Schmelzen mit Kali: α-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ (Schmelzp.: 283°), alicylsäure $C_8H_8O_3$ (Schmelzp.: 173°) und wenig m-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3(OH)$.

pionaldehyd $C_3H_6O = C_2H_5.CHO$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Volumen hlorid mit 20 Vol. H_2O auf 220°, neben Aceton (LINNEMANN, *A.* 161, 64). — ung. 1 Thl. Propylalkohol wird mit 6,7 Thln. verdünnter Schwefelsäure, (1 Thl. Thl. H_2O) versetzt und dazu die theoretische Menge CrO_3 in 2 Thln. H_2O gelöst, zugefügt (PRZYBYTEK, *Ж.* 8, 335). — Erstickend riechende Flüssigkeit; Siedep.: .); spec. Gew. = 0,8074 (LINNEMANN, *A.* 161, 22). ROSSI (*A.* 159, 79) giebt p.: 49,5° bei 740,5 mm und das spec. Gew. = 0,804 bei 17°. Spec. Gew. = 0°; = 0,7898 bei 32,6° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 155, 362; 163, 273). Löslich in $_2O$ bei 20°. Kali und selbst Pottaschelösung zersetzen den Aldehyd beim Er- Aus seiner Lösung in Natriumdisulfit kann er nur durch Soda unverändert len werden. — $C_3H_6S.C_3H_6O$, Oel (ALEXEJEW, *B.* 10, 1739).

raldehyde C_4H_8O. 1. Normaler Butyraldehyd $CH_3(CH_2)_2.CHO$. — *Bil-* ei der Oxydation von Albuminaten mit CrO_3, neben Propionaldehyd (GUCKEL- *A.* 64, 52). — *Darstellung.* Gleiche Theile buttersaures und ameisensaures Calcium nig gemengt, bei 100° getrocknet und in Portionen von 10 g aus kleinen Retorten Das Destillat wird fraktionirt (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146). — Siedep.: 58°; spec. 0,8341 bei 0° (MICHAELSON, *A.* 133, 184). Löslich in 27 Thln. Wasser. Die ng des Butyraldehyds mit Natriumdisulfit eignet sich nicht zur Abscheidung (L., R.). — $C_4H_8O.NH_3$, spitze, rhombische Oktaëder (GUCKELBERGER). Wird Butyr- ach monatelangem Stehen, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, dann Alko- hüssiges NH_3 und freier Butyraldehyd abdestillirt und der Rückstand nach dem Neu- mit HCl durch $PtCl_4$ fraktionirt gefällt, so erhält man zunächst das Doppelsalz des yraldins $2(C_{16}H_{29}NO.HCl).PtCl_4.(4C_4H_8O + NH_3 - 3H_2O = C_{16}H_{29}NO)$. Weder noch ihr Chlorhydrat krystallisiren. Das bei 60—70° concentrirte Filtrat des Platin- ges liefert das Chloroplatinat des Dibutyraldins $2(C_8H_{17}NO.HCl).PtCl_4$. Dasselbe ch aus Alkohol als gelbes Krystallpulver ab. $(C_8H_{17}NO = 2C_4H_8O + NH_3 - H_2O)$. Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und Paraconiin $C_8H_{15}N$ (s. Coniin) *A.* 157, 352).

obutyraldehyd $(CH_3)_2.CH.CHO$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Isobutylen- $CH_3)_2.CHBr.CH_2Br$ mit 20 Vol. H_2O auf 160° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162. 36). Destillation von isobuttersaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255; BARBAGLIA, 13, 1572). Bei der Destillation von Colophonium; findet sich daher in der nz" (TILDEN, *B.* 13, 1604); aus Aethylisocrotyläther $(CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5$ und ger Schwefelsäure bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). — *Darstellung.* 100 g cohol werden mit 750 ccm Wasser gemengt und eine mit 90 ccm Schwefelsäure versetzte 95 g CrO_3 zugesetzt (PFEIFFER, *B.* 5, 699). — Stechend riechende Flüssigkeit. 61°; spec. Gew. = 0,8618 bei 0°; = 0,7911 bei 27,8° (PIERRE, PUCHOT. *A.*

163, 286); 0,7950 bei 20° (URECH, *B.* 12, 1744); 0,803 bei 20° (LINNEMANN, Zotta, *A.* 162, 10). Siedep.: 63—64°; spec. Gew. = 0,7938 bei 20° (gegen Wasser von (BRÜHL, *A.* 203, 18). Löslich in 9 Vol. H_2O bei 20°. Wird aus der Verbindung $NaHSO_3$ selbst durch Aetzkali unverändert abgeschieden. Beim Einleiten von Chlor Bromdampf (BARBAGLIA, *B.* 5, 1052; 6, 1064) und ebenso bei der Einwirkung PCl_5, HCl oder H_2SO_4 (DEMTSCHENKO, *B.* 6, 1176) entsteht Triisobutyrald (Paraisobutyraldehyd) $(C_4H_8O)_3$. Diese polymere Form krystallisirt aus Wasser Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 59—60°, siedet bei 194° und bleibt bei 200° unver Dampfdichte = 104,8 (gef.; H = 1). Wird von Oxydationsmitteln schwer angegriffen: Kaliumpermanganatlösung entsteht, im Rohr bei 130°, etwas Oxyisobuttersäure (U *B.* 12, 1749).

Ammoniakderivate $C_{28}H_{62}N_6O = N_6(C_4H_8)_7H_6O$. — *Bildung.* Bei allmähl Zusetzen von Isobutyraldehyd zu überschüssigem concentrirten wässerigen Amm (LIPP, *B.* 13, 905). — Ziemlich grofse, hexagonale Krystalle (aus Aether). Sch 31—32°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Li Wird von verdünnten Säuren sofort in Isobutyraldehyd und NH_3 gespalten. Lief der Destillation eine flüssige Base $C_8H_{15}N$, die bei 145—147° (bei 715 mm) siedet sich schwer in Wasser löst.

Blausäurederivate (LIPP, *B.* 13, 906). 1. Amidoisovaleronitril $C_5H_{10}N_2$ = $C_4H_8(NH_2).CN$. *Darstellung:* Man versetzt die Ammoniakverbindung des Isobutyral mit etwas mehr als der theoretischen Menge (30procentiger) Blausäure unter Abkühl schüttelt das Produkt mit 5procentiger Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Aether geschüttelt, welcher Imidovaleronitril und Hydroxyisovaleronitril aufnimmt, übersättigt man den salzsauren Auszug mit NH_3 und zieht mit Aether aus. — Gelb stark alkalisch reagirendes Oel. Sehr unbeständig. Verliert fortwährend NH_3 und in Imidoisovaleronitril über. — $C_5H_{10}N_2.HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und abs Alkohol, nicht in Aether. — $(C_5H_{10}N_2HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen.

2. Imidoisovaleronitril $C_{10}H_{17}N_3$. — *Bildung.* Aus der Ammoniakverbi $C_{28}H_{62}N_6O$ und Blausäure; bei der freiwilligen Zersetzung von Amidoisovaler $2C_5H_{10}N_2 = C_{10}H_{17}N_3 + NH_3$. — *Darstellung.* Die ätherische Lösung des Gemeng Imido- und Hydroxyisovaleronitril (s. Amidoisovaleronitril) wird durch $CaCl_2$ getrocknet und mit Salzsäuregas gesättigt, wodurch nur salzsaures Imidonitril ausfällt. — Das salzsaure krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Kryställchen. Es ist in Wasser lich, wird aber davon in HCl und freies Imidoisovaleronitril zersetzt. — Ueber man das salzsaure Salz mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt beim dunsten des Aethers ein Oel, aus dem sich nach längerem Stehen über H_2SO_4 Pr absetzen. Diese Prismen schmelzen bei 51° und krystallisiren aus Aether in langen deln. Dem Oele sowohl wie den Prismen kommt die Formel $C_{10}H_{17}N_3$ zu.

3. Hydroxyisovaleronitril $C_4H_8O.CNH$ ist das Nitril der α-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$ (s. d.).

Isobutyraldin $C_{12}H_{25}NS_2$ erhält man beim Sättigen einer wässerigen Lösung Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit H_2S. Ist schwer in Krystallen zu ten (PFEIFFER).

Carboisobutyraldin $C_9H_{18}N_2S_2 = NH_2CS.S.N(C_4H_8)_2$. *Bildung.* Durch Sch des Aldehyds mit CS_2 unter Zusatz von conc. NH_3. — Prismen, unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 91° (PFEIFFER).

Condensationsprodukte des Isobutyraldehyds. Bleibt Isobutyraldehyd der Kälte mit Kaliumcarbonat stehen, so bildet sich zähflüssiger Polyisob aldehyd (spec. Gew. = 0,969 bei 24° — URECH, *B.* 12, 1745). Wenig löslich in W zerfällt bei der Destillation, unter Abscheidung von Wasser, in Condensationsprodukte Isobutyraldehyd. — Wird Isobutyraldehyd mit K_2CO_3 im Wasserbade erhitzt, steht wesentlich eine bei 154° siedende Flüssigkeit $C_{12}H_{22}O_2$, die sich in Wasser löst und von verdünntem Chromsäuregemisch oxydirt wird (URECH, *B.* 12, 191). D Körper $C_{12}H_{22}O_2$ entsteht beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Kalilauge (Pr *B.* 5, 700). Triisobutyraldehyd wird von K_2CO_3 selbst bei 200° nicht angegriffen (U

Butyral C_4H_8O — siehe Ketone C_4H_8O.

5. Valeraldehyde $C_5H_{10}O$. 1. Normalvaleraldehyd $CH_3(CH_2)_3.CHO$. *Bil* Durch Destillation von normal-valeriansaurem mit ameisensaurem Calcium (LIEBEN, R *A.* 159. 70). — Siedep.: 102°.

2. Isovaleraldehyd $(CH_3)_2.CH.CH_2CHO$. *Bildung.* Bei der trocknen Destil von isovaleriansaurem Calcium (EBERSBACH, *A.* 106, 262; WÜRTZ, *A.* 134, 302; Sch *B.* 5, 600). — *Darstellung.* In das 90° warme Gemisch von 500 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 5 Liter W

r H_2SO_4 werden allmählich 400 g Isoamylalkohol gegossen. Man destillirt allen Aldehyd ielt das Destillat erst mit verdünnter Natronlauge und dann mit concentrirtem Natrium-Die abfiltrirte und abgepresste Disulfitverbindung wird mit verdünnter H_2SO_4 destillirt (GUTHRIE, A. 109, 296). — Siedep.: 92,5°; spec. Gew. = 0,8209 bei 0° (PIERRE, A. 163, 288), = 0,768 bei 12,5° (SCHRÖDER, B. 4. 400). Festes Aetzkali wan-t den Isovaleraldehyd in ein (polymeres) zähes Oel um (BORODIN, B. 6, 982), nicht mit Natriumdisulfit verbindet und bei der Destillation unter Wasserabgabe Man erhält dabei einen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und ein öliges Condensations-$C_{20}H_{38}O_3$, welches bei 260—290° unzersetzt siedet, sich nicht mit $NaHSO_3$ ver-id beim Erhitzen mit Alkalien in Isovaleriansäure, Isoamylalkohol und Isovaler-zerfällt; spec. Gew. = 0,895 — 0,900 (BORODIN, B. 5, 481). Dieselben Produkte beim Erhitzen von Isovaleraldehyd für sich auf 240° (BORODIN, B. 2, 552) oder mit n auf 180° (RIBAN, Bl. 18, 64). Bleibt der ölige, polymere Isovaleraldehyd längere odalösung stehen, so scheiden sich oft Krystallnadeln $C_{20}H_{42}O_5 = (C_{10}H_{20}O_2)_2.H_2O$ drates ab. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Prismen, löst sich Vasser, schmilzt bei 70° und verliert bereits bei 100° Wasser, dabei in den öligen ı Aldehyd übergehend; bei der Destillation liefert es Isovaleraldehyd und die ndensationsprodukte $C_{10}H_{18}O$ und $C_{20}H_{38}O_3$ (BORODIN, B. 6, 983). Den Körper beobachtete GREINER (Z. 1866, 465) auch bei der Einwirkung von Natrium auf nsauren Aethylester. — Natrium wirkt wie Aetzkali auf Isovaleraldehyd (BORO-64, 338; B. 5, 481). Es tritt zunächst Polymerisation des Aldehyds ein, dann ıng von Wasser und Bildung von Aetznatron. Letzteres, sowie der nascirende ff, bewirken secundäre Reaktionen. Man erhält öligen Polyisovaleraldehyd, den $C_{10}H_{18}O$, $C_{20}H_{38}O_3$, den Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (S. 103), ein bei 250—290° siedendes $(_{18}O)_n$, (spec. Gew. = 0,9027 bei 14°; vgl. GREINER, Z. 1866, 465), und daneben nsäure und Isoamylalkohol (BORODIN). Das polymere Oel $(C_{10}H_{18}O)_n$ (Siedep.: °) entsteht in größerer Menge bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Isovaleral-EILSTEIN, RIETH, A. 126, 242). Trockne Pottasche wirkt bei gewöhnlicher ur, rascher bei 40—50°, wie Aetzkali (GÄSS, HELL, B. 8, 369). Es entsteht der mere Aldehyd, der bei 180° wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht. ın Isovaleraldehyd anhaltend mit trockner Pottasche, so erhält man den Aldehyd einen Körper $C_{15}H_{28}O_2$ (Siedep.: 235—240°) und das Condensationsprodukt (Siedep.: 265—270°), welches bei den Destillationen unter Bildung des Aldehyds u. a. Körper zersetzt wird. — BRUYLANTS (B. 8, 414) brachte feuchten Isovaler-uit trockner Pottasche zusammen und beobachtete nach einigen Tagen die Bil-Krystallen $(C_5H_{10}O)_n$. Dieselben waren unlöslich in Wasser, leicht löslich ol und schieden sich daraus nadelförmig ab. Schmelzp.: 83—84°. Bei 108° tzung unter Bildung einer Flüssigkeit ein. Die Dampfdichte (gef. = 3,30, ber. O = 3,0) zeigt, dass in der Hitze der polymere Aldehyd wieder in gewöhnlichen dehyd übergeht.

leraldehyd zerfällt beim Erhitzen mit Aetzkalk (CaO) auf 100° in Isoamyalkohol, nsäure, ein Oel $C_7H_{14}O$ (Siedep.: 161—164°; spec. Gew. = 0,835 bei 14°; giebt den Körper $C_7H_{14}Cl_2$), das Condensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$ (FITTIG, A. 117, 68 Letzteres die Formel $C_6H_{12}O$) und wenig des Polymeren $(C_{10}H_{18}O)_n$, vielleicht ımylamyliden (S. 241). — PCl_5 erzeugt mit Isovaleraldehyd Isoamyliden-$C_5H_{10}Cl_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl_2$ (s. Amylenchlorid). — PCl_3Br_2 giebt $C_5H_{10}Br_2$ 170—180°) s. Amylenbromid. — Leitet man Chlor durch, in einem Kältegemisch en, Isovaleraldehyd, so entsteht Monochlorvaleraldehyd C_5H_9ClO. Derselbe :. Siedep.: 134—135°; spec. Gew. = 1,108 bei 14°; verbindet sich mit Alkali-(SCHRÖDER, B. 4, 402). Wirkt das Chlor ohne äußere Abkühlung ein, so resultirt valeraldehyd $C_5H_8Cl_2O$ — flüssig; Siedep.: 147°; verbindet sich mit Alkali-(KÜNDIG, A. 114, 1). Wird endlich die Wirkung des Chlors durch Erwärmen unterstützt, so bildet sich der Körper $C_{10}H_{12}Cl_8O$. Derselbe bildet eine bei ° siedende Flüssigkeit; unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 1,397 bei 14°. Ver-ch nicht mit Alkalidisulfiten. Kochende alkoholische Natronlösung erzeugt d ein Oel $C_{10}H_{10}Cl_4O$, das bei 208—210° siedet; spec. Gew. = 1,272 bei 14° ER).

saurer Isovaleraldehyd $C_{10}H_{20}Cl_2O$. *Bildung.* Trocknes Salzsäuregas wird rühlten Isovaleraldehyd geleitet. — Bei 180° siedende Flüssigkeit (BRUYLANTS, B.

wefelwasserstoff wirkt nur auf eine verdünnte wässrige Lösung von Isovaler-ein. Man erhält den widerlich riechenden Sulfaldehyd $C_5H_{10}S$, der sich nicht r löst, wohl aber in Aether und daraus in asbestartigen Krystallen anschießt. .: 69°. Dampfdichte (gef. 50,76 für H = 1) entsprechend der Formel $C_5H_{10}S$.

Ein isomerer Thioisovaleraldehyd $C_5H_{10}S$ entsteht bei 10stündigem Erhitzen ... 25 Thln. Isovaleraldehyd mit 10 Thln. Schwefel auf 250°. $2C_5H_{10}O + S = C_5H_{10}S$ ... $C_5H_{10}O_2$ (Isovaleriansäure). (BARBAGLIA, *B.* 13, 1574). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114—115° Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. — Das analoge Selenisovaleraldehyd $C_5H_{10}Se$ ist krystallinisch, schmilzt bei 56,5° und zersetzt sich bereits beim Umkrystallisiren aus Alkohol (SCHRÖDER, *B.* 4, 402).

Verbindungen. $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$ (LIMPRICHT, *A.* 97, 370). — Isovaleraldehydammoniak $C_5H_{10}O.NH_3 + 7H_2O$ (H. STRECKER, *A.* 130, 218). Reiner Isovaleraldehyd ... concentrirtem wässrigem Ammoniak geschüttelt, erstarrt zu einer krystallinischen Masse. ... Aldehyd scheidet nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle derselben Verbindung aus. Die ... ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 56—58° (LIUBAWIN, *Ж.* 6, ... Concentrirtes Aetzkali ist in der Kälte ohne Wirkung; Mineralsäuren wirken schon in der ... zerlegend ein. Erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle im Wasserbade, so schmelzen sie ... bilden zwei Schichten, von denen die obere wasserfreies Isovaleraldehydammoniak ist. ... Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung im Rohr auf 130° entsteht eine ölige, nicht ... flüchtige Base $C_{15}H_{33}NO_3 = 3C_5H_{10}O + NH_3$ (ERDMANN, *A.* 130, 211; LIUBAWIN, *Ж.* 6; *B.* 6, 1460). Sie reagirt stark alkalisch und löst sich sehr wenig in Wasser. Spec. Gew. 0,879 bei 22°. $C_{15}H_{33}NO_3.HCl$, Krystallkrusten, schmelzen bei 112—115° unter völliger ... setzung. Dieselbe Base entsteht beim Stehen der alkoholischen Lösung von Isovaleraldehydammoniak oder beim Kochen des Letzteren mit 30procentiger Kalilauge. Gleichzeitig wird ... Base $C_{15}H_{31}NO_2$ gebildet.

Bei 40stündigem Erhitzen von 1 Vol. Isovaleraldehyd mit 2 Vol. alkoholischem Ammoniak auf 150° erhielt LIUBAWIN (*Ж.* 5, 99 u. 339; *B.* 5, 1101; 6, 565) hauptsächlich Valeritrin und daneben Isoamylalkohol, Amyl- und Diamylamin, Isovaleriansäure, Hydrovaleritrin und indifferente Oele. Alkohol und NH_3 werden im Wasserbade destillirt, aus dem Rückstande durch verdünnte Salzsäure die Basen ausgezogen und ... salzsaure Lösung verdunstet. Scheiden sich hierbei Krystalle aus, so werden diese abfiltrirt nud das eingedunstete Filtrat liefert dann syrupförmiges salzsaures Valeritrin, ... man mit Kali zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das ölige Destillat in ... hol gelöst, scheidet auf Zusatz von Pikrinsäure pikrinsaures Valeritrin $C_{15}H_{27}N.$ $C_6H_2(NO_2)_3O$ aus. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln; schmilzt bei 129—130°; 100 Thle. einer Lösung in 95procentigem Alkohol halten bei ... 0,880 Thle. Pikrat. Das freie Valeritrin $C_{15}H_{27}N$ (= $3C_5H_{10}O + NH_3 - 3H_2O$) ist bei 230—260° unzersetzt siedende, sehr beständige Flüssigkeit, die sich nur spurenweise in Wasser löst. Natrium wirkt nicht auf die Base ein, ebenso verdünntes Chromsäuregemisch. Valeritrin ist eine schwache Base, deren Salze meist syrupförmig sind. $2(C_{15}H_{27}N.HCl)PtCl_4$. Orangefarbene Körner. — $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$. Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 86—88°.

Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N$ (oder $C_{25}H_{31}N$?) bildet sich in gröfserer Menge, wenn ... valeraldehyd mit alkoholischem Ammoniak 30—50 Stunden lang auf 100° erhitzt ... Bei kürzerer Zeitdauer erhält man hauptsächlich die Base $C_{15}H_{33}NO_3$. Alkohol und ... werden im Wasserbade entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen ... die salzsaure Lösung bei 100° concentrirt. Das in Nadeln ausgeschiedene salzsaure Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N.HCl$ löst sich leicht in Alkohol und Aether (Unterschied von salzsaurem Amyl- und Diamylamin). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 2,87 Thle. Es schmilzt nicht bei 180°. Das freie Hydrovaleritrin ist flüssig, siedet um einige ... niedriger als Valeritrin und giebt, in alkoholischer Lösung, keinen Niederschlag ... Pikrinsäure.

Isoamylidenimidsilbernitrat $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag = (C_5H_{10}.NH)_2.AgNO_3$. *Bildung.* Man giefst concentrirte Silberlösung in eine ätherische Lösung von Isovaleraldehydammoniak (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1200). — Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Ammoniak. Sehr leicht zersetzbar.

Isoamylidenaminsilbernitrat $(C_5H_{10}NH)_3.AgNO_3$. *Bildung.* Durch Verdunsten alkoholischer Lösungen von Isovaleraldehydammoniak und $AgNO_3$ (MIXTER, *J.* 1878, ... — Unlöslich in Wasser, NH_3, Alkohol, Aether, löslich in alkoholischem Ammoniak.

Valeraldin $C_{15}H_{31}NS_2$ (SCHRÖDER, *B.* 4, 468). *Bildung.* Trocknes Ammoniak ... über Sulfoisovaleraldehyd geleitet. — Scheidet sich aus seiner Lösung in Aether ölig ab (BEISSENHIRTZ, *A.* 90, 109), erstarrt aber an der Luft. Schmelzp.: 41°. Unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Aether in farrenkrautartigen Blättern. — $C_{15}H_{31}NS_2.HCl$. ... (BEISSENHIRTZ).

Carbovaleraldin $C_{11}H_{22}N_2S_2 = NH_2.CS.SN(C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Man schüttelt ... Gemenge von CS_2, Isovaleraldehyd und überschüssigem wässrigen Ammoniak (SCHRÖDER ...

A. 460). Krystallisirt aus Aether in Warzen. Schmelzp.: 115,5—117°. Unlöslich Wasser. Dampfdichte bei 100—160° gef. = 60,0 (H = 1), statt 120,3. MULDER (*A.* 237) stellte diesen Körper aus Isovaleraldehyd und thiocarbaminsaurem Ammoniak dar. Beim Erwärmen von Isovaleraldehydammoniak mit wässriger Blausäure scheiden sich Nadeln der Base $C_{15}H_{33}N_5$ ab. Sie löst sich leicht in Aether und schmilzt bei 1—62°. Das salzsaure Salz $C_{15}H_{33}N_5.HCl$ scheidet sich, beim Einleiten von HCl in die ...sche Lösung der Base, in Nadeln aus. Es ist in Wasser schwer löslich (H. STRECKER. 130, 220).

Blausaurer Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O.HCN$. Siehe Nitril der *α*-Oxyisovaleriansäure.

Essigsaurer Isovaleraldehyd $C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$ (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296). ...*stellung.* Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid 200°. — Bei 195° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,963.

Isovaleraldehyd-Chloracetyl $C_7H_{13}ClO_2 = C_5H_{10}O.C_2H_3OCl$. *Bildung.* Bei 3stün... Erhitzen beider Körper auf 100° (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Flüssig. Siedet nicht ...setzt bei 118—128°; spec. Gew. = 0,987 bei 17°. Wird von Wasser langsam ...setzt.

3. Aldehyd der Methyläthylessigsäure $CH_3.CH(C_2H_5).CHO$. *Bildung.* Beim ...itzen von Aethylvaleryläther $C_5H_9O.C_2H_5$ mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° ...KOW, *B.* 10, 706). — Siedep.: 85°.

...Aldehyde $C_6H_{12}O$. 1. Normalcapronaldehyd $CH_3(CH_2)_4.CHO$. *Bildung.* Durch ...illation von 10 Thln. Calciumcapronat mit $7^1/_4$ Thln. Calciumformiat (LIEBEN, JA..., *A.* 187, 130). — Siedep.: 127,9° (cor.); spec. Gew. = 0,8498 bei 0°, = 0,8335 bei ... Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

2. Isobutylessigsäurealdehyd $(CH_3)_2.CH(CH_2)_2.CHO$ (ROSSI, *A.* 133, 178). ...*dung.* Aus isobutylessigsaurem und ameisensaurem Calcium. — Aromatisch-riechende ...sigkeit. Siedep.: 121° bei 743 mm.

...Aldehyd $C_7H_{14}O$. **Oenanthaldehyd** (Oenanthol) $CH_3(CH_2)_5CHO$. *Bildung.* Bei ... Destillation von Ricinusöl (BUSSY, *A.* 60, 246). — *Darstellung.* Ricinusöl (500 g) ... aus einer $2^1/_2$ Liter fassenden Retorte so lange destillirt, bis es anfängt zu schäumen ...OY, *Z.* 1870, 77). Den noch warmen Retortenrückstand giefst man weg. Das Destillat ... rektificirt und das bei 90—180° Siedende mit einer Lösung von $NaHSO_3$ (durch Sättigen ... 500 g krystallisirter Soda, in 300 g H_2O gelöst, mit SO_2 bereitet) geschüttelt, auf dem ...bade erwärmt und nach dem Hinzufügen von 100—150 g H_2O durch einen Wasserbad...r filtrirt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Disulfit wird abfiltrirt, scharf gepresst und ... Sodalösung destillirt. Die übergegangene Oelschicht trocknet man über entwässertem Glauber... und destillirt (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 342). — Oder: Man destillirt Ricinusöl im ...dünnten Raume und rektificirt ebenfalls unter sehr schwachem Druck (KRAFFT, *B.* 10, ...). Ausbeute: 12% vom Ricinusöl (JOURDAN, *A.* 200, 102). — Flüssig; Siedep.: 149 bis ... bei 720 mm (E., S.), 155—156°; spec. Gew. = 0,827 bei 17° (BOUIS, *J.* 1855, 524). ...p.: 154,2—154,5° bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei 20° (gegen Wasser von 4°) ...EL, *A.* 203, 28). Concentrirte Kalilauge oder alkoholisches Kali wirken lebhaft ein ... Bildung von Kaliumönanthylat und Condensationsprodukten. Festes Aetzkali ...merisirt bei 0° das Oenanthol: es entsteht eine feste, krystallinische und eine ölige ... Beide geben bei der Destillation Oenanthol und die Condensationsprodukte $C_{14}H_{26}O$ ... $C_{28}H_{54}O_2$ (BORODIN, *B.* 5, 481; 6, 982). TILLEY (*A.* 67, 109) erwärmte Oenanthol ... Aetzkali auf 120° und erhielt dabei ein Oel $C_{14}H_{26}O$, das bei 260° unter Zersetzung ...te. — Oenanthol mit trockner Pottasche in Berührung liefert festes, polymeres ...anthol, das krystallisirt, bei 51—52° schmilzt und bei 160—170° unter Bildung eines ...hyds siedet (BRUYLANTS, *B.* 8, 415). Auch concentrirte Salpetersäure wandelt bei ... das Oenanthol in eine polymere, krystallisirte Form (Metönanthol) um (BUSSY). ... siedet über 230° und wird von Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht ange...en. — Bleibt Oenanthol einige Wochen mit ungelöschtem Kalk stehen, so entstehen ...r Oenanthsäure und Heptylalkohol, die Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} (Siedep.: 95—100°), ... (Siedep.: 122—125°), C_9H_{18} (Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 0,757 bei 20,5°) und ...anthaceton $C_{13}H_{26}O$ (FITTIG, *A.* 117, 76). — Chlor erzeugt mit Oenanthol ein ...flüssiges, nicht unzersetzt flüchtiges Oel $C_7H_{11}Cl_3O$ (WILLIAMSON, *A.* 61, 44). — PCl_5 ...s Oenanthylidenchlorür $C_7H_{14}Cl_2$ (s. Heptylen); PCl_3Br_2 bildet $C_7H_{14}Br_2$ (BRUY...TS, *B.* 8, 412).

Oenantholhydrat $C_7H_{14}O + {}^1/_2H_2O$ (BUSSY). Feuchtes Oenanthol scheidet bei 5—6° ...blätterartige Krystalle aus.

$C_7H_{14}O.NaHSO_3.H_2O$ (BERTAGNINI, *A.* 85, 278). **Krystallisirt aus Wein** Blättchen. Die Lösung des Doppelsalzes giebt mit $BaCl_2$ einen **Niederschlag** (C_6H_{13} (MENDELEJEW, *A.* 110, 241) und dieser mit H_2SO_4 die freie, sehr **unbeständige Oen** schwefligsäure $C_7H_{14}O.SO_2$ (?). Letztere entsteht auch beim Einleiten von wässriges Oenanthol.

Eine Lösung von Oenanthol in Weingeist scheidet beim Sättigen mit HCl $C_7H_{14}O.C_2H_5Cl$ ab. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wird durch warmes Wasser und liefert bei der Destillation: C_2H_4, HCl, C_2H_5Cl, H_2O, einen Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ (240°), C_7H_{14} (Siedep.: 90—100°), $C_{14}H_{26}$ (Siedep.: 240—260°), $C_{14}H_{22}$ (Siedep.: 32 und $(C_7H_{10})_n$ (Rückstand bei 320°) (SCHIFF, *Z.* 1870, 74).

Oenantholammoniak $C_7H_{14}O.NH_3$ (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 343). *Dars* 150 g wässriges Ammoniak (spec. Gew. = 0,89) werden allmählich und unter Abkühlen Oenanthol versetzt. Die abgeschiedene Oelschicht wird über H_2SO_4 getrocknet. — T NH_3 in wasserfreies Oenanthol geleitet scheidet öliges Hydrönanthamid (Triö lidendiamin) $(C_7H_{14})_3N_2$ ab, das über 400° unzersetzt siedet und sich nicht mit verbindet (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 367). Wird es anhaltend mit Wasser gekocht, so Triönanthoxaldin $C_{21}H_{41}NO$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130°: Tet thoxaldin $C_{28}H_{53}NO$. Beides sind gelbe, in Wasser unlösliche Oele, die sich ni Säuren verbinden (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 24).

Oenanthothialdin $C_{21}H_{43}NS_2$ (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 33). *Darstellung.* Reines O wird mit concentrirtem, wässrigen, farblosen Schwefelammonium geschüttelt. — Farblos spec. Gew. = 0,896 bei 24°. Unlöslich in Wasser. Einsäurige Base. — $C_{21}H_{43}$ Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln; löst sich nicht in Wasser.

Diisoamyldiönanthylidenamin $C_{24}H_{50}N_2 = (C_7H_{14})_2(C_5H_{11})_2N_2$ (SCHIFF, *A.* 1 *Bildung.* Aus Isoamylamin und Oenanthol. — Nicht unzersetzt siedendes, gel ohne basische Eigenschaften.

Blausaures Oenanthol (α-Oxycaprylsäurenitril) $C_7H_{14}O.CNH$. Siehe Säuren C Schüttelt man Oenanthol, das mit Ammoniakgas gesättigt ist, mit wässriger säure, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, gebildet aus Amidocaprylonitril (und Imidocaprylonitril $C_{16}H_{29}N_3$. Nur das erstere löst sich in verdünnter S (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 111).

8. Isocaprinaldehyd $C_{10}H_{20}O$ (BORODIN, *J.* 1870, 680). *Bildung.* Bei der Ox von Isocaprinalkohol (S. 103). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 16 bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,82783 bei 0°. Sehr beständig. Verbindet sich ni $NaHSO_3$. Verwandelt sich durch CrO_3 oder beim Schmelzen mit Kali in sog caprinsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (*B.* 5, 481).

9. Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$. *Darstellung.* Durch Destillation eines Gemenges der oder Baryumsalze von Laurinsäure und Ameisensäure im Vacuum (KRAFFT, *B.* 13, 1 Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen. Schmelzp.: 44,5; Siedep.: 142— 22 mm und 184—185° bei 100 mm.

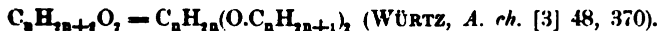
10. Myristinaldehyd $C_{14}H_{28}O$. *Darstellung.* Durch Destillation von myristinsau ryum mit Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 13, 1415). — Schmelzp.: 52,5°; 168—169° bei 22 mm; 214—215° bei 100 mm.

11. Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$. *Darstellung.* Durch Destillation von Baryumpal Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 13, 1416). — Perlmutterglänzende Blät Aether). Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 192—193° bei 22 mm; 239—240° bei 100°. löslich in kaltem Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten; reducirt Silbe Durch Oxydation von Cetylalkohol mit Chromsäuregemisch stellte FRIDAU (*A.* Palmitinaldehyd dar, der undeutlich krystallisirte und bei 46—47° schmolz (vgl FUS, *A.* 131, 287). Es lösten von demselben 100 Thle.:

	Alkohol (84%)	Alkohol (98%)	Aether
bei 16°	0,23	0,64	16 Thle.
bei Siedehitze	4	12	—

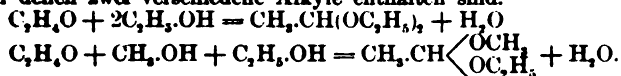
12. Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$. *Darstellung.* Durch Destillation von Baryumst Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 13, 1417). — Bläulich schillernde Blät Aether). Schmelzp.: 63,5°. Siedep.: 212—213° bei 22°; 259—261° bei 100 mm.

XXVIII. Acetale



$C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(O.C_nH_{2n+1})_2$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 48, 370).

ie Aldehyde verbinden sich direkt mit Alkoholen, unter Wasseraustritt, zu Acetalen· HER, *A.* 126, 62). Diese Körper entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung ldehyden, indem letztere sich im Momente des Freiwerdens mit den Alkoholen ver-. Oxydirt man ein Gemisch zweier Alkohole, so erhält man gemischte Acetale, solche, in denen zwei verschiedene Alkyle enthalten sind.



$$C_2H_4O + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$$
$$C_2H_4O + CH_3.OH + C_2H_5.OH = CH_3.CH\langle^{OCH_3}_{OC_2H_5} + H_2O.$$

erbindung der Aldehyde mit Alkoholen wird sehr beschleunigt, wenn man dem ch Eisessig hinzufügt.

ie Acetale sind flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten von großer Bestän-. Sie lösen sich schwer in Wasser und werden daraus durch $CaCl_2$ abgeschieden. rden von wässrigen Alkalien, selbst bei Siedehitze, nicht angegriffen. Beim Erhitzen ssigsäure im zugeschmolzenen Rohre zerfallen sie in Aldehyde (BEILSTEIN, *A.* 112, nd Essigester (WÜRTZ, *A.* 100, 116).

ethylendimethyläther (Methylal) $C_3H_8O_2 = CH_2(OCH_3)_2$ (MALAGUTI, *A.* 32, 55). *rstellung.* 2 Thle. Braunstein und 2 Thle. Holzgeist werden mit einem Gemisch von . H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O destillirt (KANE, *A.* 19, 175). Man rektificirt das Destillat handelt das unter 60° Siedende mit Aetzkali. — Man leitet den Strom von 4 BUNSEN'schen ten durch ein Gemisch von 100 Thln. Holzgeist und 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure . H_2O, 1 Thl. H_2SO_4) (RÉNARD, *A. ch.* [5] 17, 291). — Siedep.: 42°; spec. Gew. 551 bei 17°; = 0,8604 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 12). Lös-3 Vol. Wasser.

ethylidendimethyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im rohen ist (5—10 g im Liter) (DANCER, *A.* 132, 240). — *Bildung.* Bei der Oxydation Gemisches von Holz- und Weingeist mit MnO_2 und H_2SO_4 (WÜRTZ). — *Dar-g.* 1 Vol. Aldehyd, 2 Vol. Holzgeist und $^1/_4$ Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt as, *J.* 1864, 485). — Siedep.: 64,4°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0° (0,8674 bei 1°, 26), = 0,8590 bei 14°, = 0,8476 bei 25° (DANCER).

ethylidenmethyläthyläther $C_5H_{12}O_2 = CH_3.CH^{OCH_3}_{OC_2H_5}$. *Bildung.* Bei der Oxy-eines Gemenges von Holz- und Weingeist (WÜRTZ). — *Darstellung.* 20 Thle. tein, 11 Thle. Weingeist, 9 Thle. Holzgeist, 30 Thle H_2SO_4 und 30 Thle. H_2O werden rt, bis 20 Thle. übergegangen sind. — Siedep.: 85°; spec. Gew. = 0,8535 bei 0°.

ethylidenäthyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH^{OH}_{OC_2H_5}$ (RÉNARD, *B.* 8, 132). *Bildung.* r Elektrolyse eines Gemenges von Alkohol mit 5% verd. H_2SO_4 neben Aldehyd, ther, Aethylformiat und Acetal. — Siedep.: 80—90°. Wird durch Chromsäure zu d.) Essigsäure oxydirt. — JACOBSEN (*B.* 4, 215) erhielt einen gleich zusammen-ten, aber schon unter 50° siedenden, Körper bei der Einwirkung von Wasser auf hloräther.

Ionochloräthylidenäthyläther $CH_2Cl.CH^{OH}_{OC_2H_5}$. Siehe Aldehyd der Chlor-äure.

ethylidendiäthyläther (Acetal) $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5)_2$ (WÜRTZ, FRAPOLLI, [3] 56, 139). *Vorkommen.* Im durch Kohle filtrirten Rohspiritus (GEUTHER). *ldung.* Aus Monochloräther C_4H_9ClO und Natriumalkoholat. — *Darstellung.* Man t 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. H_2SO_4 und 2 Thln. H_2O, bis 3 Thle. keit übergegangen sind. Das Destillat wird rektificirt, mit $CaCl_2$ behandelt und wieder rt, bis der größere Theil übergegangen ist. Man scheidet aus dem Destillat das Acetal $CaCl_2$ ab und erhitzt es mit concentrirter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, ldehyd und Essigäther zu zerstören (WÜRTZ). — 1 Vol. Aldehyd, 3 Vol. Alkohol und . Eisessig werden auf 100° erhitzt (GEUTHER). — Siedep.: 104°; spec. Gew. = 0,821 ,4° (STAS, *A.* 64, 322). Siedep.: 103,7—104,3° bei 744,4 mm; spec. Gew. = 0,8314 ° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 26). Löslich in 18 Vol. Wasser bei 25°. en Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Chlorcalcium scheidet es aus der alkoho-n Lösung erst auf Zusatz von Wasser ab. Reducirt nicht Silberlösung. CrO_3 oxy-s Essigsäure.

Substitutionsprodukte. Chlor bildet sofort Dichloracetal.

Monochloracetal $C_6H_{13}ClO_2 = CH_2Cl.CH.(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* **Beim Einl** Chlor in kaltgehaltenen 80 procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114); **aus Dic** ($CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$) und Natriumalkoholat (LIEBEN, *A.* 146, 193) **oder durch** des Kochen von Dichloräther mit dem doppelten Volumen **absoluten Alkohol** (P MAZZARRA, *B.* 6, 1202); aus (symmetrischem?) Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ und **alkoh** Natriumalkoholat bei 40—50° (KLIEN, *J.* 1876, 336). — Flüssig; Siedep.: 156 Gew. = 1,0418 bei 0°, = 1,026 bei 15° (KLIEN). Zersetzt sich beim Kochen m pulver in C_2H_5Cl und Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 1 in Aethylglykolacetal $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ über. — Natrium erzeugt Vinyläthyläthe scheinlich neben Aethylglykolacetal (WISLICENUS, *A.* 192, 106).

Dichloracetal $C_6H_{12}Cl_2O_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Ein von Chlor auf 80 procentigen Alkohol (LIEBEN); aus Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC$ Natriumalkoholat (JACOBSEN, *B.* 4, 217) oder auf Acetal (PINNER, *B.* 5, 148). *stellung.* Man behandelt 2 Thle. absoluten Alkohol und 2 Thle. H_2O mit 3 Thln. H_2 3 Thln. Braunstein, destillirt $^2/_3$ ab und leitet unter guter Kühlung, zuletzt im Son Chlor ein, bis zur beginnenden Trübung. Man fällt mit 3—4 Vol. H_2O und fraktion neben entstehen Mono- und Trichloracetal (KREY, *J.* 1876, 474). — Siedep.: 183—184° (*A.* 179, 33); spec. Gew. = 1,1383 bei 14° (LIEBEN). Giebt beim Destilliren mit 4 conc. H_2SO_4 Dichloraldehyd (PATERNÒ, *A.* 149, 372; JACOBSEN), ebenso beim mit $1^1/_2$ Vol. HCl (spec. Gew. = 1,19) auf 150° (KREY). Beim Behandeln mit der Schwefelsäure entsteht ein schön krystallisirter Körper $C_8H_8Cl_4O_2$, der schmilzt (GRABOWSKY, *B.* 6, 1071). — PCl_5 erzeugt Trichloräther $CHCl_2.CHCl$ (Siedep.: 167—168°) (KREY). — Zinkäthyl wirkt auf Dichloracetal nach der Gl $2CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_2H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_4Cl + ZnCl_2$ (PATERNÒ, *A.* 150, 134). — Natriumalkoholat erzeugt Glyoxalacetal CH($CH(OC_2H_5)_2$ (PINNER, *B.* 5, 151). — Nach PINNER, (*A.* 179, 34) wird Dichloracet conc. H_2SO_4 total zerstört und giebt mit conc. Salpetersäure nur Essigsäure, ni chloressigsäure. Dies würde auf eine ganz andere Constitution hinweisen. Wal lich liegt hier ein Isomeriefall vor.

Trichloracetal $C_6H_{11}Cl_3O_2$. 1. Verbindung $CHCl_2.CCl(OC_2H_5)_2$ (?). B Bei der Einwirkung von Chlor auf 80 procentigen Alkohol. Lässt sich nur mit dämpfen unzersetzt destilliren (PATERNÒ, *A.* 150, 255). Krystallisirt aus Alkol Aether in caffeïnähnlichen, monoklinen Nadeln. Schmilzt bei 83° (KREY) un nicht unzersetzt bei 230°. Giebt mit Schwefelsäure erhitzt Chloral (?). — 2. Verb $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Alkohol (von 75% Behandeln von Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$ mit Chlor bei 80° (BYASSON, 304). — Flüssig; Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,288. 1 Liter Wasser löst kaum jedem Verhältnisse löslich in Alkohol, Aether, Glycerin ... Beim Erhitzen für s mit conc. Schwefelsäure wird wasserfreies Chloral gebildet. Alkalien wirken ka Offenbar ist mit diesem Körper identisch das Trichloracetal, welches WÜRTZ u POLLI (*J.* 1872, 438) bei anhaltendem Kochen von Tetrachloräther $CCl_3.CHCl(OC$ Alkohol erhielten. Für den auf diese Weise dargestellten flüssigen Körper beob PATERNÒ, PISATI (*J.* 1872, 303) den Siedep.: 204,8° bei 758 mm und das sp = 1,2813 bei 0°, = 1,2655 bei 15,2°, = 1,1617 bei 99,9°.

Pentachloracetal $C_6H_9Cl_5O_2 = CCl_3.CH{OC_2H_5 \atop OC_2H_3Cl_2}$ hat FRIEDEL (*B.* 8, 642 Rückständen der Chloralbereitung aufgefunden. Es ist eine bei 186—189° siedende keit, welche, mit festem Kali erhitzt, in HCl und ein Oel $C_6H_8Cl_4O_2 = CCl_2:C(O$ (Siedep.: 153—159°) zerfällt. Schwefelsäure scheidet aus Pentachloracetal Chlor

Monobromacetal $C_6H_{13}BrO_2 = CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$ (PINNER, *B.* 5, 149). B Aus Acetal und Brom; aus Dibromäther $CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$ und Natrium (WISLICENUS, *A.* 192, 112). — Nicht unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit. hitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160—180° entsteht Glykolacetal C $CH(OC_2H_5)_2$, und mit conc. Natriumalkoholatlösung bei 160° Aethylglyk $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$.

6. Aethylidendiisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3.CH(OC_5H_{11})_2$. *Bildung.* 1 V hyd und 5 Vol. Isoamylalkohol werden mit SO_2 gesättigt und dann mit 1 Vol. auf 80° erwärmt. — Siedep.: 210,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8347 bei 15° (ALSBE

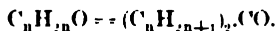
7. Amylidendimethyläther $C_7H_{16}O_2 = C_4H_9.CH(OCH_3)_2$ bildet sich, neben amylamyliden, aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 2,5 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essig Siedep.: 124°; spec. Gew. = 0,852 bei 10° (ALSBERG).

mylidendiäthyläther $C_9H_{20}O_2 = C_4H_9.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. Iso-lehyd, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Essigsäure. — Siedep.: 158,2°; spec. Gew. = 0,835 (ALSBERG).

mylidendiisoamyläther $C_{15}H_{32}O_2 = C_4H_9.CH(OC_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. aldehyd, 3 Vol. Isoamylalkohol und 1 Vol. Essigsäure. — Siedep.: 240—255°; ew. = 0,849 bei 7°. Entsteht auch bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Iso-lehyd (?) (ALSBERG).

Amylidenäthylisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = C_4H_9.CH{OC_2H_5 \atop OC_5H_{11}}$. *Bildung.* Bei der ... ung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureäthylester (GREI- . 1866, 465). — Siedep.: 200—210°; spec. Gew. = 0,875 bei 13°.

XXIX. Ketone



$C_nH_{2n}O = (C_nH_{2n+1})_2.CO$.

... das Hydroxyl der Säuren durch ein Alkoholradikal vertreten, so entstehen e, d. h. Verbindungen von CO mit 2 Alkylen. Ist das Kohlenoxyd hierbei zwei-it einem gleichen Alkyl verbunden, so hat man ein einfaches Keton, im ent-setzten Falle ein gemischtes Keton.

... Ketone entstehen bei der trocknen Destillation der Calciumsalze: $(CH_3.CO.O)_2Ca$ ... $)_2CO + CaCO_3$. Glüht man ein äquivalentes Gemisch verschiedener Kalksalze, ltirt ein gemischtes Keton $(CH_3.COO)_2Ca + (C_2H_5.CO.O)_2Ca = 2CH_3.CO.C_2H_5$ ... CO_3. Ist hierbei das eine Salz Calciumformiat $([H.COO]_2Ca)$, so entstehen de, da in diesem Falle ein Wasserstoffatom, statt eines Alkyls, an das Kohlen-ritt. — Bei der Destillation der Calciumsalze entstehen stets Nebenprodukte. So FITTIG (*A.* 110, 17) aus Calciumacetat, außer C_3H_6O, noch die Homologen C_4H_8O .: 76°), $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 90—95°) und Dumasin $C_5H_{10}O$. — LIMPRICHT (*A.* 108, wann aus Calciumbutyrat, außer Butyron $C_7H_{14}O$, noch $C_8H_{16}O$ (Siedep.: 180°),) (Siedep.: 222°) und FRIEDEL (*A.* 108, 122) bei der gleichen Reaktion außerdem (Siedep.: 95°), $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 111°) und $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 128°). Calcium-at giebt bei der Destillation wesentlich Valeraldehyd und wenig Keton. Seit man ... eben Essig- und Buttersäure höhere und niedere Homologe nachgewiesen hat, diese Nebenprodukte zum Theil durch Verunreinigungen der Säuren entstanden ... sind daher gemischte Ketone. Doch auch die Calciumsalze der reinen Säuren beim Destilliren Nebenprodukte.

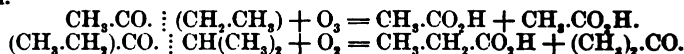
... zweite allgemeine Bildungsweise der Ketone beruht auf der Einwirkung von ... loriden auf Zinkalkyle (FREUND, *A.* 118, 1). $2C_nH_{2n+1}.COCl + Zn(C_nH_{2n+1})_2$ ... $H_{2n+1})_2.CO + ZnCl_2$. Doch muss das Einwirkungsprodukt sofort mit Wasser zer-rden, weil sonst tertiäre Alkohole entstehen. Die Darstellung der Zinkalkyle kann umgangen werden, wenn man Zinknatrium, Alkyljodür und Säureanhydrid benutzt ZW, *Z.* 1870, 104).

... Ketone entstehen ferner bei der Oxydation secundärer Alkohole $(C_nH_{2n+1})_2$. ... $+ O = (C_nH_{2n+1})_2CO + H_2O$ und der tertiären Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$. ... $CO_2H + O = (C_2H_5)_2CO + CO_2 + H_2O$. — Die Ester der Ketoncarbonsäuren ... O_3 zerfallen beim Kochen mit Alkalien in Alkohol, CO_2 und Ketone. $CH_3.CO$. ... $C_2H_5 + H_2O = C_2H_5.OH + CO_2 + CH_3.CO.CH_3$ (GEUTHER). Auch durch Er-... von Natriumalkoholaten, in Gegenwart von Salzen, in einem Strome von Kohlen-... nen Ketone (gesättigte und ungesättigte) gebildet werden. Beim Ueberleiten von ... ein Gemenge von Natriumalkoholat und Natriumacetat werden die Ketone ... und $C_{12}H_{22}O$ (?) erhalten. Ebenso aus Natriumisoamylat und NaOH die Ketone ... und $C_{14}H_{26}O$; aus Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat die Ketone: ..., $C_{13}H_{20}O$, $C_{23}H_{42}O$ (?) u. a. (GEUTHER, *A.* 202, 288).

... niederen Homologen der Ketone sind unzersetzt siedende, aromatisch riechende keiten. Die höheren Homologen (von $C_{11}H_{22}O$ an) sind fest und krystallisirbar. tone sind isomer mit den Aldehyden und haben viele Eigenschaften mit letzteren . Man kann die Ketone als Aldehyde betrachten, in denen ein Wasserstoffatom ein Alkyl vertreten ist. Bei der Ameisensäure fällt der Aldehyd mit dem Keton en. Wie die Aldehyde verbinden sich viele Ketone mit Alkalidisulfiten zu schwer-n Verbindungen, jedoch nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten r, *A.* 157, 262). Diese Verbindungen zeigen ein den Aldehydverbindungen durch-ales Verhalten. Durch PCl_5 wird in den Ketonen der Sauerstoff gegen zwei Chlor ausgewechselt. Durch Natriumamalgam (und Wasser) gehen die Ketone

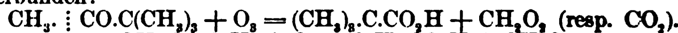
in secundäre Alkohole über. Hierbei entstehen aber zugleich **tertiäre Glykole** (PINAK
$2(C_nH_{2n+1})_2.CO + H_2 = (C_nH_{2n+1})_2.C(OH).C(OH).(C_nH_{2n+1})_2$. **Ammoniak wirkt sch**
auf Ketone ein, als wie auf Aldehyde.

Sehr scharf unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verh gegen Oxydationsmittel. Die Ketone reduciren n i c h t eine ammoniakalische Silberl Chromsäurelösung wirkt zwar oxydirend ein, aber langsam und unter Bildung von S mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül, als im angewandten Keton. (Man w am besten ein Gemisch von 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4 und 10 Thln. H_2O Je gröfser das Molekulargewicht eines Ketons ist, um so schwieriger wirken Oxyd mittel ein (HERCZ, *A.* 186, 270). — Im Allgemeinen verläuft die Reaktion so, das kohlenstoffärmere Alkyl beim CO bleibt, während das andere Alkyl in eine Säure gleichviel C-Atomen übergeht. $(C_5H_{11})CO(CH_3) + O_3 = C_5H_{10}O_2 + CH_3.CO_2H$. hängt hier alles von der Constitution des Alkyls ab (POPOW, *A.* 161, 285). Sind mit dem CO (Carbonyl) verbundenen C-Atome mit einer u n g l e i c h e n Anzahl Wasserstoffatomen vereinigt (u n s y m m e t r i s c h e Ketone), so bleibt das H-r C-Atom beim Carbonyl. Das andere Alkyl oxydirt sich weiter: ist es ein prim Alkyl, so geht es in die Säure mit gleichem C-Gehalt über. Ist das z w e i t e Alky s e c u n d ä r e s, so geht es zunächst in ein Keton über, das dann weiterer Oxydation liegen kann.

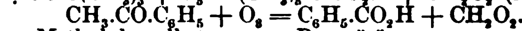


$$CH_3.CO. \vdots (CH_2.CH_3) + O_3 = CH_3.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$
$$(CH_3.CH_2).CO. \vdots CH(CH_3)_2 + O_2 = CH_3.CH_2.CO_2H + (CH_3)_2.CO.$$

Ist das zweite Alkyl ein t e r t i ä r e s oder a r o m a t i s c h e s, so bleibt es stets mit Carbonyl verbunden:

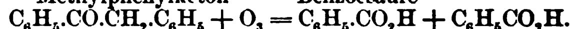


$$CH_3. \vdots CO.C(CH_3)_3 + O_3 = (CH_3)_3.C.CO_2H + CH_2O_2 \text{ (resp. } CO_2).$$



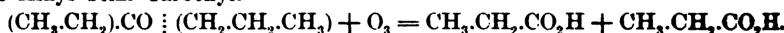
$$CH_3.CO.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_2O_2.$$

Methylphenylketon Benzoësäure



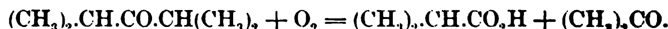
$$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + C_6H_5CO_2H.$$

Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Alkyle von gleicher Ordnung (pri secundäre) (s y m m e t r i s c h e K e t o n e), aber von ungleicher Länge sind, so bleib kürzere Alkyl beim Carbonyl.



$$(CH_3.CH_2).CO \vdots (CH_2.CH_2.CH_3) + O_3 = CH_3.CH_2.CO_2H + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

Sind die Alkyle von gleicher Ordnung und gleicher Länge, so bleibt natürlich eins Carbonyl:



$$(CH_3)_2.CH.CO.CH(CH_3)_2 + O_2 = (CH_3)_2.CH.CO_2H + (CH_3)_2CO.$$

Sind die Alkyle von gleicher Ordnung, gleichem C-Gehalt, aber verschiedener Constit so wird wahrscheinlich dasjenige Alkyl beim Carbonyl bleiben, in welchem das w hydrogenisirte Kohlenstoffatom vom Carbonyl am weitesten entfernt ist (POPOW).

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH.CH_2. \vdots CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2 + O_3 = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H + (CH_3)_2.CH$$

$CH_2.CO_2H$. Das Verhalten derjenigen Ketone, welche Methyl oder ein aromatisches (z. B. Phenyl) enthalten, giebt ein Mittel ab, die Constitution der Fettsäuren festzu (POPOW, *A.* 162, 151). Es handele sich z. B. um die Erforschung der in der Val Wurzel enthaltenen Säure $C_5H_{10}O_2$. Man bindet dieselbe an Kalk und destilli Calciumsalz mit einer äquivalenten Menge Calciumbenzoat. $(C_4H_9.CO_2)_2Ca + (C_6H_5.CO$ $= 2C_4H_9.CO.C_6H_5 + 2CaCO_3$. Das erhaltene, gemischte Keton wird mit Chrom gemisch oxydirt. Man erhält Benzoësäure und I s o b u t t e r s ä u r e, leicht kenntlic charakteristischen Calciumsalze. Also ist $C_4H_9.CO.C_6H_5 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_6H_5$ das in der Valeriansäure enthaltene Radikal C_4H_9 I s o b u t y l.

Beim Behandeln von Ketonen mit concentrirter Salpetersäure entstehen Dinitr vate der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. P r o p i o n $(C_2H_5)_2CO$ liefert Dinitro B u t y r o n $(C_3H_7)_2CO$ — Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$ (CHANCEL, *Bl.* 31, 503).

1. Dimethylketon (Aceton) $C_3H_6O = CH_3.CO.CH_3$. *V o r k o m m e n.* Im Harn bei betes mellitus (Acetonurie) (PETTERS, KAULICH, BETZ, *J.* 1861, 805) neben We (MARKOWNIKOW, *Ж.* 8, 14; *A.* 182, 362). — *B i l d u n g.* Bei der trocknen Destill des Holzes (daher im rohen Holzgeist) und der Citronensäure; bei der Oxydation Citronensäure mit Uebermangansäure (PÉAN, *J.* 1858, 585); bei der Destillation Zucker oder Gummi mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15, 279). Aus β-Monobrompropylen $CH_3.CBr$ mit HgO und Essigsäure bei 100° (LINNEMANN, *A.* 138, 125), oder aus β-Brompro und 20 Vol. H_2O bei 190°; aus Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und 6 Vol. H_2O 180°. Propylenchlorid mit 20 Vol. H_2O auf 210° erhitzt, giebt Aceton und Prop aldehyd (LINNEMANN, *A.* 161, 58). — β-Chlorpropylen $CH_3:CCl.CH_2$ wird von H_2SO_4 unter Entwickelung von HCl absorbirt. Destillirt man das Produkt mit Wa

ceton über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 365). Aceton entsteht, neben Mesitylen, tilliren der Lösung von Allylen $CH_3.C:CH$ in conc. H_2SO_4 mit Wasser *B.* 8, 367); aus Chloracetyl und Zinkmethyl (FREUND). — *Darstellung.* Durch von Baryumacetat; Calciumacetat muss höher erhitzt werden und liefert daher Neben- — Vom Holzgeist trennt man das Aceton durch Destilliren über $CaCl_2$ oder besser tellung von Acetonnatriumdisulfit. Man kann auch den Holzgeist an eine Säure (Oxal-soësäure) binden. Chamäleonlösung ist in der Kälte ohne Wirkung auf Aceton und zur Reinigung des Acetons benutzt werden (PÉAN). Rohes, säurehaltiges Aceton wird helösung geschüttelt, nöthigenfalls filtrirt, destillirt und über $CaCl_2$ entwässert. — artig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 56,3° (REGNAULT), 56,53° (cor.) (THORPE, 12); spec. Gew. = 0,8144 bei 0°; = 0,79945 bei 13,9° (KOPP, *A.* 64, 214); = i 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE. Mit Wasser in rhältniss mischbar. Beim Ueberleiten über glühenden Aetzkalk entstehen und Essigsäure. Dieselben Produkte erzeugt sehr leicht ein Gemenge von Wasser bei 100° (LINNEMANN). Mit stark erhitztem $ZnCl_2$ in Berührung, ent-se (wenig C_3H_4, C_3H_6 ...), kein Mesitylen, aber Hexamethylbenzol (GREENE, 2). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Wasserstoff, CO, C_3H_6 und etwas Ace-tn, *M.* 1, 691). Chromsäure (oder $KMnO_4$ — HERCZ, *A.* 186, 259) oxydirt zu und Ameisensäure (resp. CO_2). PCl_5 erzeugt β-Propylenchlorid $CH_3.CCl_2.CH_3$ lorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$. Ebenso wirkt PCl_3Br_2 unter Bildung von β-CH_3. — Beim Destilliren von Aceton mit Chlorkalk entsteht Chloroform.

indungen des Acetons. Aceton-Quecksilberoxyd $2C_3H_6O.3HgO$. *Bil-*n versetzt Aceton mit Sublimat und schwacher Kalilösung, dialysirt die filtrirte und fällt die im Dialysator zurückbleibende Lösung mit Essigsäure (REYNOLDS, 54). — Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen harzig wird. Die Lösung rs gelatinirt auch beim Erhitzen oder Stehen.

hlorplatin $C_6H_{10}O.PtCl_2$ erhielt ZEISE (*A.* 33, 29) in gelben Krystallen beim von Aceton mit Platinchlorid. (Ist vielleicht eine Verbindung des Mesityl-

iure-Aceton $C_3H_6O(BHO)_2$. *Bildung.* Entsteht neben Fluorborsäure-Aceton nwasserstoffen (C_6H_{14} [?], Siedep.: 162—165° und C_9H_{18} [?], Siedep.: 130°) beim on Aceton mit Fluorborgas und Destilliren des Produktes (LANDOLPH, *B.* 12, Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 50°. Raucht stark an feuchter Luft. t grüner Flamme. Zerfällt mit Wasser sofort unter Abscheidung von Borsäure.

iorborsäure-Aceton $C_3H_6O.H_2Fl_2B_2O_4$. *Bildung.* Aus BFl_3 und Aceton H). — Siedep.: 120—122°. Bleibt im Kältegemisch flüssig. Verhält sich wie ceton.

iorborsäure-Aceton $C_3H_6O.H_3Fl_3B_4O_4$. *Bildung.* Aus BFl_3 und Aceton H). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 90—92°. Verhält sich gegen s. w. wie Borsäure-Aceton.

n und Alkalidisulfite (LIMPRICHT, *A.* 93, 238). $C_3H_6O.NH_4.HSO_3$. Blätt-DELER, *A.* 111, 307). — $C_3H_6O.NaHSO_3$. *Darstellung.* Man schüttelt Aceton concentrirten Lösung von Natriumdisulfit. — Blättchen, in Wasser ziemlich leicht werer in Alkohol. Entwickelt beim Kochen mit Sodalösung Aceton. — C_3H_6O.

nsulfonsäure $C_3H_6SO_4 = CH_3.CO.CH_2.HSO_3$. *Bildung.* Aus Chloraceton $)_3$ (BENDER, *Z.* 1870, 162). — Syrup; wird von verdünnten Mineralsäuren in nicht angegriffen. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht krystalli-naceton.

: BENDER, *B.* 4, 517. Die Salze sind in verdünntem Alkohol sehr leicht lös-$C_3H_5SO_4$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in ohol. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen. 140°. — $Cu\bar{A}_2 + {}^4/_3H_2O$. Bläulichgrüne Blättchen.

Säure $C_3H_6SO_4$ entsteht auch bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure ensäure (WILDE, *A.* 127, 174).

nphosphorige Säure $C_3H_6O.HPO_2$. *Bildung.* Bleibt bei der Destillation n mit Jod und Phosphor zurück (MULDER, *J.* 1864, 329). — $Ba(C_3H_6PO_3)_2$. slich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Durch 24stündiges Kochen von Aceton hor erhielt ZEISE (*A.* 43, 67) drei phosphorhaltige, amorphe Säuren von unbe-sammensetzung.

oniakabkömmlinge des Acetons. Ammoniak verbindet sich, schon in der Aceton unter Abscheidung von Wasser. Viel rascher erfolgt die Vereinigung

bei 100°. Man erhält dabei Basen: Diacetonamin $C_6H_{13}NO$, Triacetonamin C_9H u. a. — Mit Methylamin verbindet sich Aceton zu Methyldiacetonamin C_7H u. a. Basen; mit Dimethylamin entsteht nur Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO$

Diacetonamin $C_6H_{13}NO = NH_2.C(CH_3)_2(CH_2.CO.CH_3)$. *Darstellung.* Mit NH sättigtes Aceton wird nach 3—4 Wochen auf die zur Bildung von saurem Salz nöthige pulverisirter Oxalsäure und einer dem Aceton gleichen Menge Alkohol (HEINTZ, *A.* 189, gegossen. Man vermeidet hierbei Erwärmung und destillirt, ohne zu filtriren, bis das Th meter auf 77° steht. Nun wird kochendheifs filtrirt: Ammoniumoxalat bleibt unlöslich und aus dem Filtrat krystallisirt das Dioxalat des Diacetonamins. In der Mutterlauge noch etwas desselben Salzes sowie andere Basen (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* 7, 1384). — D zum Sieden erhitztes Aceton wird Ammoniakgas geleitet. Die Gase passiren ein auf 100° wärmtes Rohr und werden dann condensirt. Das Destillat neutralisirt man mit Schwefel welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, filtrirt das gefällte Ammoni ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, nachdem das Aceton vorher destillirt ist. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten tallisirt Diacetonaminsulfat (HEINTZ, *A.* 174, 154).

Das freie Diacetonamin kann aus den Salzen durch Zusatz von conc. Natro und Schütteln mit Aether gewonnen werden. Es ist eine stark alkalisch riechende Fl keit, leichter als Wasser und darin wenig löslich, in der Kälte mehr wie in der W Beim Destilliren zerfällt es zum gröfsten Theile in NH_3 und Mesityloxyd C Umgekehrt verbindet sich Mesityloxyd sehr leicht mit NH_3 zu Diacetonamin: C $+ NH_3 = C_6H_{13}NO$. Die Salze des Diacetonamins zerfallen beim Behandeln mit K nitrit in Mesityloxyd und Diacetonalkohol $C_6H_{12}O_2$. — Bei der Oxydation v acetonaminsulfat mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure, Essigsäure, T methylen, Amidodimethylpropionsäure $C_5H_{11}NO_2$ und wenig Amidodimethyless (HEINTZ, *A.* 198, 45).

$C_6H_{13}NO.HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen. In Alkohol leicht Zerfällt bei der trocknen Destillation in Salmiak und Mesityloxyd (HEINTZ, *A.* 175, 25 $(C_6H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen, in kochendem Alkohol löslich, leicht in Wasser. Die mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzte Lösung des in kochendem, absoluten Alkohol zersetzt sich an der Sonne. Aether fällt dann ein Salz 2($NO.HCl).PtCl_2$, welches aus absolutem Alkohol in rothen Krystallen anschiefst. Es lö sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_6H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Krystallis Alkohol in monoklinen Krystallen. Es ist in Alkohol sehr leicht und in Wasser noch löslich Dioxalat $C_6H_{13}NO.C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen, sehr leicht löslich in heifsem W ziemlich schwer in kaltem. Kochender Alkohol löst es ziemlich leicht, beim Erkalten sich das Salz fast vollständig aus. — Das neutrale Oxalat $(C_6H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$ krystalli monoklinen Tafeln. Es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kochendem A schwerer als das saure Salz. — Das Pikrat $C_6H_{13}NO.C_6H_3(NO_2)_3O.H_2O$ bildet goldge kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Carbylodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O = C_6H_{13}NO.HCN$. *Bildung.* Das sal Salz dieser Base entsteht, neben wenig Amidodimethylessigsäure $(NH_2)C(CH_3)_2.C$ und dem isomeren Salz des Nitrilodiacetonamins, beim 10stündigen Erhitzen Lösung von salzsaurem Diacetonamin in wässriger Blausäure auf 120° (HEINTZ, *A.* 231; 192, 340). — Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. Löst sich schw Alkohol unter Zersetzung und Abscheidung von Blausäure. Zerfällt beim Kochen rauchender Salzsäure in NH_4Cl und Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$.

Nitrilodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O$. *Bildung.* Siehe Carbylodiacetonamin (H *A.* 192, 342). — Die freie Base krystallisirt. Sie löst sich leicht in Wasser, schw Aether und zieht CO_2 aus der Luft an. Von der isomeren Base unterscheidet sie dadurch, dass sie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100—110° unver bleibt. Beim Kochen mit Baryt entstehen aber NH_3 und Amidotrimethylbutylaktid, Amidotrimethyloxybuttersäure. — $(C_7H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe rhombische Prismen. löslich in Wasser. — Oxalat $(C_7H_{14}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diacetonalkamin $C_6H_{15}NO = NH_2.C(CH_3)_2.(CH_2.CH[OH].CH_3)$ (HEINTZ, *A.* 290). *Bildung.* Bei der Reduktion von Diacetonamin. — *Darstellung.* Salzsaur acetonamin wird in mit wässrigem Ammoniak verdünntem Alkohol gelöst und allmählich N amalgam zugesetzt. Man neutralisirt mit HCl, verdunstet im Wasserbade und zieht den stand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet, das salzsaure Salz mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Diacetonalkamin ist eine schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, mit W in jedem Verhältniss mischbar. Siedep.: 174—175°. Zieht an der Luft CO_2 an,

lzsäure Nebel. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — $(C_6H_{16}NO.HCl)_2.PtCl_4$. ...the, trikline Krystalle, in heißem Wasser leicht löslich.

...ausäurediacetonamin $C_6H_{13}NO.HCN$. *Bildung.* Das salzsaure Salz ...O.HCN).HCl dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen einer concentrirten Lösung ...saurem Diacetonamin mit Blausäure auf 120° (HEINTZ, *A.* 189, 231). — Es bildet ...che Prismen, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen, unter Zer... und Abscheidung von HCN. — Beim Kochen mit conc. Salzsäure tritt Spaltung ...dotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$ und Salmiak ein.

...iacetonamin $C_9H_{17}NO + H_2O = NH\langle{C(CH_3)_2.CH_2 \atop C(CH_3)_2.CH_2}\rangle CO$ (HEINTZ, *A.* 178, 305).

...g. Bei längerem Kochen von Aceton mit einer Lösung von Diacetonamin: $C_6H_{13}NO$ ...O = $C_9H_{17}NO + H_2O$. — *Darstellung.* Man leitet NH_3 durch siedendes Aceton (wie ...und vermischt den Rückstand im Siedegefäß mit Alkohol und Oxalsäure bis zur schwach ...leaktion. Der Niederschlag wird abgesogen, in Wasser gelöst und die Lösung im Wasser...dunstet bis zur Ausscheidung von viel Salz (oxalsaures Triacetonamin), das man heiß ... Die Mutterlauge versetzt man mit halb so viel Oxalsäure, als ursprünglich angewendet ...dampft zur Trockne, wäscht mit kaltem, absoluten Alkohol und kocht dann mit absolutem ...aus. Ungelöst bleibt Triacetonaminsalz; aus der filtrirten, heißen Lösung krystallisirt saures, ...es Diacetonamin. Das aus Wasser umkrystallisirte oxalsaure Triacetonaminsalz hält noch ...ser isomeren Base. Man zerlegt das Salz mit Aetzkali und schüttelt mit Aether. Das ...amin krystallisirt aus dem Aether zunächst aus, Isotriacetonamin bleibt in der Lösung. ...acetonamin krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit einem Molekül Wasser ...en quadratischen Tafeln. Aus trocknem Aether krystallisirt es wasserfrei in ... Es riecht schwach ammoniakalisch, campherartig, löst sich leicht in Wasser und ... Reagirt schwach alkalisch. Schmilzt wasserhaltig bei 58°, wasserfrei bei 39,6°. ...ber Destillation kann es unzersetzt verflüchtigt werden. Giebt bei der Oxydation ...romsäuregemisch Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4$ (HEINTZ, *A.* ... Bei der Einwirkung von Jodäthyl entstehen Aethyl-, Di-, Triäthylamin, $N(C_2H_5)_4J$, ...triacetonamin u. s. w., aber kein äthylirtes Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 201, 100). — ...HCl. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und ... Prismen. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Krystallisirt aus heißem Wasser, worin ...leicht löslich ist, in goldgelben Nadeln. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das Platin...Diacetonamins. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 9,57 Thle. des wasserfreien Triacetonamin...lzes (HEINTZ, *A.* 178, 331). Wenig löslich in kochendem Alkohol, mehr auf Zusatz ...s rauchender Salzsäure. Aus dieser Lösung schießen gelbe, schiefrhombische Prismen ...erfreien Salzes an. Bleibt die salzsaure Alkohollösung an der Sonne stehen, so krys...das Salz $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$ in rothen Nadeln oder in fast schwarzen, schief...ben Prismen. Es ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber darin auf Zusatz von Salzsäure. ...r ist es bedeutend schwerer löslich, als das $PtCl_4$-Salz (HEINTZ, *A.* 174, 144). — ...$)_2.H_2CrO_4$. Kleine, hellgelbe Krystalle, geht beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser ...ure Salz über. — $(C_9H_{17}NO)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Prismen, in Wasser viel schwerer ...s das neutrale Salz (HEINTZ, *A.* 198, 87). — Das neutrale oxalsaure Salz $(C_9H_{17}NO)_2$. ...krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich, in Nadeln. In heißem Wasser ist es ...l löslicher (Unterschied von oxalsaurem Diacetonamin). Selbst in kochendem Alkohol ...öslich. — Das saure oxalsaure Salz $C_9H_{17}NO.C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser in ... Tafeln. Leicht löslich in Wasser und in wenig verdünntem, kalten Alkohol, schwer in ... Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt es in neutrales Salz und freie Oxalsäure.

...n Erhitzen von Triacetonamin mit 8—10 Vol. Salzsäure (1,17) auf 130° entstehen ...amin und NH_3; mit rauchender Salzsäure und bei 160° erhält man Dehydro...etonamin $C_{18}H_{33}N$, eine ölige, einsäurige Base, deren salzsaures Salz ein in Wasser ...wer lösliches Krystallpulver darstellt (HEINTZ, *A.* 181, 70).

...rosotriacetonamin $C_9H_{16}(NO)NO$ (HEINTZ, *A.* 185, 1; 187, 233). Triacetonamin ...sich wie eine Imidbase. Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem ...namin mit Kaliumnitrit auf 85°, so scheidet sich öliges Nitrosotriacetonamin ab, ...n Erkalten erstarrt. Man löst es in wenig Alkohol bei 50° und vermischt mit ... wobei es in langen Nadeln krystallisirt. — Schmelzp.: 72—73°; spec. Gew. = ...n Alkohol sehr leicht löslich. Neutral. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. ...wärmen mit concentrirter Salzsäure entstehen Triacetonamin und kleine Mengen ...se $C_9H_{18}N_2O$ u. s. w. Zerfällt mit starker Natronlauge glatt in Stickstoff und ...irtes Phoron. $C_9H_{16}(NO)NO = C_9H_{14}O + N_2 + H_2O$.

...acetonalkamin $C_9H_{19}NO$ (HEINTZ, *A.* 183, 303). Lässt man Natriumamalgam auf ...ung von Triacetonamin in wässrigen Alkohol einwirken, so erhält man Triace...amin und wenig Pseudotriacetonalkamin. Die alkalische Lösung wird mit

Salzsäure neutralisirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Natronlauge setzt. Man schüttelt mit Aether: Triacetonalkamin löst sich, während die Pseudo ungelöst zurückbleibt.

Triacetonalkamin krystallisirt aus Aether in rhombischen oder sechseckigen feln. Reichlich löslich in kochendem Wasser; in concentrirtem Ammoniak weniger in Wasser. Schmelzp.: 128,5°. Sublimirt. Absorbirt keine Kohlensäure und bildet HCl keine Nebel. — Das salzsaure Salz ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in Nadeln oder quadratischen Tafeln. Das Platindoppelsalz $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$ krystall aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in traubigen Aggregaten. Es löst sich selbst kochendem Alkohol sehr wenig. Beim Behandeln mit HCl enthaltendem Alkohol zerfällt es PtCl₄ und das salzsaure Salz. — Ein Doppelsalz mit Triacetonamin $(C_9H_{19}NO.HCl;$ $C_9H_{17}NO.HCl).PtCl_4$ erhielt HEINTZ (*A.* 183, 317) in rhombischen Tafeln, als eine ungenüg reducirte Lösung von Triacetonamin mit $PtCl_4$ gefällt wurde. Das Salz konnte auch aus Componenten zusammengesetzt werden.

Pseudotriacetonalkamin $C_9H_{19}NO$ ist in Wasser und Aether sehr schwer lösl Krystallisirt. Schmelzp.: 180°; sublimirbar. — $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$, rhombi Krystalle.

Triacetondiamin $C_9H_{20}N_2O = [NH_2.C(CH_3)_2.CH_2]_2.CO$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf Aceton, in etwas größerer, wenn Gemenge von 1 Thl. CS_2, 1 Thl. Aceton und 2 Thle. concentrirtem wässrigen Ammo 4 Wochen stehen bleibt (HEINTZ, *A.* 203, 336). Zur Isolirung des Triacetondiamins nutzt man die Unlöslichkeit seines sauren Oxalates in Alkohol. In Wasser ist dieses löslicher als Ammoniumoxalat. Ist dem Triacetondiaminsalz nur wenig Ammoniak beigemengt, so lässt sich Letzteres durch partielles Fällen mit $PtCl_4$ fortschaffen. Dickflüssig. In Aether nicht ganz leicht löslich; löslich in Wasser. Zweisäurige Base. salzsaure Salz zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_4Cl und salzsaures T cetonamin. — $C_9H_{20}N_2O.2HCl$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten aus Wasser in gr Prismen. Wenig löslich in absolutem Alkohol; — $C_9H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Wenig löslich kaltem Wasser, reichlich in heißem, unlöslich in Alkohol. — Oxalat $C_9H_{20}N_2O.C_2H_2O_4$. Fe Nadeln. Fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol; in Wasser viel leichter als das Bio Bioxalat $C_9H_{20}N_2O.2C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen (aus Wasser). Reichlich lösl heißem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Zer sich beim Schmelzen.

Vinyldiacetonamin $C_8H_{15}NO = \begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2.CO\\NH.C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>CH_2$ (?) (HEINTZ, *A.* 326; 189, 214; 191, 122). *Bildung:* Entsteht, neben Triacetonamin, beim Behan von Aceton mit NH_3, in Gegenwart von Aldehyd. — *Darstellung:* Man kocht 60 St lang 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin mit 12 Thln. Alkohol und 10 Thln. Aldehyd. durch wird das oxalsaure Salz gefällt. — Die freie Base ist flüssig, siedet bei 199— Erstarrt bei —15° krystallinisch und schmilzt dann bei +27°. Zerfließt schnell an Luft. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Flache, kurze Prismen. — $(C_8H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Mi kopische Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — $(C_8H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Se löslich in Alkohol; — $(C_8H_{15}NO)_4.(C_2H_2O_4)_3$. — Platindoppelsalz mit Triacetonamin: (C $NO.HCl + C_9H_{17}NOHCl).PtCl_4 + 2H_2O$. 100 Thl. H_2O lösen bei 14° 8,65 Thle. des w freien Salzes.

Dehydrodiacetonamin $C_6H_{11}N$ (?) (HEINTZ, *A.* 183, 283) ist in den Mutterlaugen der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins enthalten und geht bei der De lation derselben mit Alkali über. Das Platindoppelsalz bildet blättrige, in kaltem Wa äußerst schwer lösliche Krystalle.

Dehydrotriacetonamin $C_9H_{15}N$ (HEINTZ, *A.* 174, 166; 183, 276) bildet sich Di- und Triacetonamin. Wird die Mutterlauge von der Darstellung des sauren oxals Diacetonamins mit Natronlauge destillirt, so gehen Mesityloxyd, Dehydrodi- und -tri tonamin über. Nur die beiden Letzteren lösen sich in verdünnter HCl. Man fällt $PtCl_4$ und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Das Platindoppel $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in rhombischen Prismen. Die freie Base ist ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedep.: Die Base, sowie ihre Salze, bräunen sich sehr rasch an der Luft durch Oxydation.

Dehydropentacetonamin $C_{15}H_{23}N$ entsteht aus Triacetonamin und rauchender bei 160° (S. 246).

Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* zweimonatlichem Stehen von mit Methylamin gesättigten Aceton neben anderen Ba deren Platindoppelsalze amorph und in Wasser wenig löslich sind (GÖTSCHMANN, *A.* 38). — *Darstellung.* Das Gemenge von Aceton und Methylamin wird mit alkoholischer G

…ng gefällt, der Niederschlag der Bioxalate mit Aether-Alkohol gewaschen, dann in Wasser …nd mit $PtCl_4$ im Vacuum verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit Aether-Alkohol …stallisirt ihn aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächst Methylamindoppelsalz (in …en Blättchen) ab und dann (beim langsamen Verdunsten) das Methyldiacetonaminsalz in Prismen. — Die freie Base ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Methylamin …sityloxyd.

… salzsaure Salz ist sehr zerfließlich. — $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Große, hellrothe, rhom… Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,5 Thle. Kaum löslich in starkem Alkohol; …$H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_2$. Entsteht neben dem Platinchloriddoppelsalz bei dessen Darstellung. … Krystalle. — $C_7H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem …leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt in kochendem Wasser. — …trat und Sulfat sind syrupartig. — Neutrales Oxalat $(C_7H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Undeut…bar zerfließliche Krystalle, äußerst schwer löslich in absolutem Alkohol; — Bioxalat …$O.C_2H_2O_4$. Kleine Prismen. Etwas löslich in absolutem Alkohol.

…methyldiacetonamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei …chentlichem Stehen von mit Dimethylamin gesättigtem Aceton (GÖTSCHMANN, *A.* …). — *Darstellung.* Man fällt die Lösung mit alkoholischem Platinchlorid, zerlegt den …hlag durch H_2S und giebt zur Lösung (die berechnete Menge) Goldchlorid. Hierdurch … Dimethyldiacetonamindoppelsalz aus. — Die freie Base zerfällt sofort in Mesityloxyd …methylamin.

… salzsaure Salz krystallisirt sehr schwer und ist sehr zerfließlich. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2$. Hellrothe Täfelchen. Löslich in 19 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in Aether und in Alkohol; — $C_8H_{17}NO.HCl + NH(CH_3)_2.HCl + PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. 100 Thle. …von 20° lösen 4,2 Thle; unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$ goldgelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,68 Thle. Beim Erwärmen oder Stehen der wässrigen Lösung scheidet sich Gold aus. — Das Nitrat ist sehr zerfließ…l unlöslich in absolutem Alkohol. — Das Sulfat krystallisirt kaum. — Bioxalat …$O.C_2H_2O_4$: Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether.

…thyldiacetonamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* …sechsstündiges Erhitzen von mit Aethylamingas gesättigtem Aceton auf 80°. …) + $C_2H_5.NH_2 = C_8H_{17}NO + H_2O$ (EPPINGER, *A.* 204, 51). — Man fällt das …dukt mit alkoholischer Platinchloridlösung, wäscht den Niederschlag mit einem …h aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol und entfernt durch Behandeln mit Wasser das leichter lösliche Aethylaminplatinsalz. Eine höher condensirte Ace… bildet sich nicht. Lässt man Aethylamin längere Zeit bei 80° auf Aceton ein…, so wird das Aethylacetondiamin zerstört unter Rückbildung von Aethylamin. …ie Aethyldiacetonamin ist höchst unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher …atur in Aethylamin und Mesityloxyd. $C_8H_{17}NO = C_2H_5NH_2 + C_6H_{10}O$.

…$H_{17}NO.HCl$. Sehr hygroskopische, kleine Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol, … Aether. Zerfällt bei 100—105° in Mesityloxyd und salzsaures Aethylamin. — …$O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe, längliche, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen …le. Salz. Unlöslich in kochendem Alkohol und Aether, löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. …ese Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheidet sich das Salz $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$ …n schwarzbraunen Prismen ab, die im durchfallenden Lichte kirschroth sind. 100 Thle. …von 21° lösen 6,62 Thle. des Salzes; es ist unlöslich in Alkohol und Aether. — …$O.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 2,48 Thle. …Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. Schmilzt in Wasser von über … $(C_8H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln, wenig löslich in Wasser. — Oxalat $(C_8H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; — Bioxalat $C_8H_{17}NO.C_2H_2O_4$. Krys…h. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{17}NO.$ …O_7. Blassgelbe Prismen; löst sich nicht schwer in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. …äthylamin vermag sich nicht mit Aceton zu verbinden (EPPINGER).

…etonin $C_9H_{18}N_2$ (MULDER, *A.* 168, 228). Bleibt ein Gemenge von 1 Vol. Aceton, … CS_2 und 2 Vol. Ammoniak 10—12 Tage stehen (HLASIWETZ, *A.* 76, 294), so er…n gelbe Krystalle von thiokohlensaurem Acetonin $C_9H_{18}N_2.H_2CS_3$ („Carbo…tonin"). Dasselbe Salz entsteht aus thiokohlensaurem Ammoniak $(NH_4)_2CS_3$ und $3C_3H_6O + (NH_4)_2CS_3 = C_{10}H_{20}N_2S_3 + 3H_2O$. Die Krystalle sind unlöslich in …, löslich in Alkohol und wenig beständig. Sie entwickeln schon beim Kochen mit … H_2S, CO_2 und NH_3. Durch Behandeln mit Säuren resultiren beständigere Salze. …$_{18}N_2.2HCl + H_2O$. Zerfließliche Prismen. — $C_9H_{18}N_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen. Das …baminsaure Salz $C_9H_{18}N_2.(CH_3NS_2)_2$ (= thiocarbaminsaures Diacetonamin?) …beim Uebergießen von 30 g $NH_2.CS_2.NH_4$ mit 60 g Aceton in gelblichen, unbeständigen, …er löslichen Krystallen. Das freie Acetonin ist eine sehr unbeständige, alkalisch

reagirende, gelbe Flüssigkeit. HEINTZ (*A.* 201, 102) erhielt bei Wiederholung von MuDER's Versuchen nur Diacetonamin, neben Triacetonamin, einer sehr geringen Menge T acetondiamin und einer schwefelhaltigen Base.

Thiacetonin $C_9H_{19}NS_2$ (?) (STÄDELER, *A.* 111, 311). *Bildung.* Aceton wird a wechselnd mit NH_3 und mit H_2S gesättigt. Es entstehen mehrere Verbindungen, v denen das Thiacetonin krystallisirt. Es ist leicht löslich in Alkohol und bildet mit S ren krystallisirende Salze. $3C_3H_6O + NH_3 + 2H_2O = C_9H_{19}NS_2 + 3H_2O$ (?).

Schwefelhaltige Acetonbase (HEINTZ, *A.* 203, 236). Gelegentlich der Dar lung von Triacetondiamin (aus Aceton, NH_3 und CS_2) schied die vom Bioxalat dieser B abfiltrirte alkoholische Lösung beim Abkühlen einen krystallisirten Körper $C_8H_{12}N_2S$ das äthyloxalsaure Salz einer schwefelhaltigen Base, ab. Dieser Körper löste sich in Wa und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren lieferte er Oxalsäure. Die f Base war sehr unbeständig; sie zersetzte sich unter Bildung einer anderen Base C_3H_8N deren Platinsalz $(C_3H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ gelbe, mikroskopische Krystalle bildete.

Blausäureaceton $C_3H_6O.CNH$ (URECH, *A.* 164, 255). Aceton verbindet sich u Wärmeentwickelung mit wasserfreier Blausäure zu einer bei 120° siedenden Flüssigk welche mit Silberlösung in AgCy und Aceton zerfällt. Nach monatelangem Stehen g die Verbindung in das isomere Nitril der Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2.C(OH).CN$ ü

Diacetoncyanhydrin $C_7H_{13}NO_2$ entsteht, wenn 1 Mol. KCy mit 2 Mol. Ace übergossen und 1 Mol. rauchende HCl langsam zugetropft wird. Man schüttelt Aether aus. $2C_3H_6O + KCN + HCl = (CH_3)_2.C(OH).O.C(CH_3)_2CN + KCl$ (Ur — Es ist in H_2O und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken Pris Sublimirt in Nadeln; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Zerfällt beim Erwä mit HCl in NH_4Cl, Aceton und Oxyisobuttersäure. Verbindet sich mit $CaCl_2$ zu $C_7H_{13}N$ $CaCl_2 + 5H_2O$.

Lässt man Salzsäure auf ein Gemisch von KCy, KCyO und Aceton einwirken, entsteht Acetonylharnstoff $C_5H_8N_2O_2$.

Chloracetulminsäure $C_7H_{11}ClO_2$ (HARDY, *J.* 1863, 330). *Bildung.* Aus Ace Chloroform und Natrium. — Braune, klebrige Masse. Zerfällt beim Kochen mit Kal Acetulminsäure $C_7H_{12}O_2$ und Dioxyacetulminsäure $C_7H_{12}O_4$.

Substitutionsprodukte des Acetons. Chlorderivate: BISCHOFF, *B.* 5, 863, 8, 1329.

Monochloraceton $C_3H_5ClO = CH_3.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse e Mischung von Aceton und Salzsäure (RICHE, *A.* 112, 321); aus Aceton und H (MULDER); beim Einleiten von Chlor (2 Atome) in gut gekühltes Aceton (MULDER, 5, 1009); durch Lösen von α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$ in conc. Schwefelsäure Destilliren der Lösung mit Wasser (HENRY, *B.* 5, 190). Aus Brompropylen C_3H_5Br Chlorpropylen mit HgO und ClHO (LINNEMANN, *A.* 138, 122). — Bei 119° siede Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizenden Geruche. Spec. Gew. = 1,162 bei (LINNEMANN, *A.* 134, 171). Färbt sich mit überschüssiger Pottasche carminroth. W durch Zn und HCl zu Aceton reducirt. Feuchtes Silberoxyd oxydirt es zu Glykol-, E und Ameisensäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu schön krystallisirtem $C_3H_5ClO.NaH$ (BARBAGLIA, *B.* 6, 320). Kaliumsulfit bildet Acetonsulfonsäure (GLUTZ) und Kaliums den Essigsäureester des Brenztraubenalkohols. — Mit alkoholischer Rhodanammoni lösung erhält man eine gut krystallisirte Base $C_5H_7N_3S_2$, die bei 114° schmilzt. C_3H_5C $+ 2NH_4.SCN = C_5H_7N_3S_2 + NH_4Cl + H_2O$ (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 33, 203).

Nitrosochloraceton $C_3H_4(NO)ClO$ (GLUTZ, *Z.* 1870, 529). *Bildung.* Aus Ch aceton und rauchender Salpetersäure. — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Ae und daraus in Prismen oder Täfelchen krystallisirend. Schmelzp.: 110°. Mit H_2O 100° erhitzt, entstehen bei 171° schmelzende Krystalle (BARBAGLIA).

Blausäure-Chloraceton $C_3H_5ClO.CNH = CH_3.C\left\langle\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}\right.CH_2Cl$ (BISCHOFF, *B.* 5, 86 *Bildung.* Beim Digeriren von C_3H_5ClO mit Alkohol und starker Blausäure. — In Wa lösliches Oel, spaltet sich beim Destilliren in seine Componenten; giebt an Natron B säure ab. Wird durch starke Salzsäure in Chloroxyisobuttersäure übergeführt.

Dichloraceton $C_3H_4Cl_2O$. 1. Unsymmetrisches Dichloraceton $CH_3CO.CHC$ (FITTIG, *A.* 110, 40. *Bildung.* Beim Erhitzen von zweifach-gechlortem Acetylessigä mit Wasser auf 180°. $CH_3.COCCl_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.COCHC$ (CONRAD, *A.* 186, 235). Chemisch reines Aceton mit trocknem Chlor, in der Kä völlig gesättigt, geht fast ganz in Dichloraceton über. Zur Reinigung erhält man d gechlorte Aceton am Kühler einige Stunden im Sieden und fraktionirt hierauf (BORSC FITTIG, *A.* 133, 112). — Bei 120° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigk

Spec. Gew. = 1,326 bei 0° (THEEGARTEN, *B.* 6, 897); = 1,236 bei 21°. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. PCl_5 erzeugt mit Dichloraceton $C_3H_4Cl_4$ und wenig $C_3H_3Cl_5$. — KHS erzeugt einen gelben zähflüssigen Körper C_3H_4SO, dessen alkoholische Lösung mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_3H_4SO.PbO.H_2O$ giebt (MULDER, *B.* 5, 1008). — $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser (FITTIG).

Blausäure-Dichloraceton $C_3H_4Cl_2O.HCN$ (BISCHOFF, *B.* 8, 1333). *Bildung.* Durch längeres Digeriren von Dichloraceton mit starker Blausäure. — Flüssig, zerfällt beim Kochen völlig in seine Bestandtheile. Ebenso wirken Alkalien. Salzsäure zerlegt es in NH_3 und Dichloracetonsäure $C_4H_6Cl_2O_3$. — Beim Versetzen von Dichloraceton mit wässeriger KCy-Lösung scheidet sich sofort die Verbindung $2(C_3H_4Cl_2O).HCN$ ab, die aus Wasser in Krystallbüscheln anschiefst (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531).

Beim Chloriren des Acetons erhält man zuweilen ein bei 130—140° siedendes Dichloraceton. Dasselbe ist wahrscheinlich nur eine polymere Modifikation des gewöhnlichen, denn durch wiederholtes Destilliren geht es ganz in das Letztere über (GRABOWSKY, *B.* 8, 1438).

2. Symmetrisches Dichloraceton $(CH_2Cl)_2.CO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit Chromsäuregemisch (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531; MARKOWNIKOW, *Ж.* 5, 314). Beim Behandeln von s-Dijodaceton mit AgCl (VÖLKER, *A.* 192, 93). Beim Chloriren von Aceton (BARBAGLIA, *B.* 7, 468); BISCHOFF (*B.* 8, 1332) erhielt beim Chloriren von Aceton kein s-Dichloraceton. — *Darstellung.* Man erhitzt Dichlorhydrin zum Sieden und lässt ziemlich rasch eine 15procentige Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in (…procentiger) Schwefelsäure eintropfen. Das gebildete Dichloraceton destillirt ab, das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren gebracht (HÖRMANN, *B.* 13, 1707). — Aeufserst heftig riechende Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 42,5—43°; Siedep.: 168—169° bei 723 mm (H.); 171,7—172,8° (VÖLKER); 173° (cor.) (MARKOWNIKOW). Schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange vierseitige Prismen (MARKOWNIKOW). Hält $3H_2O$ (HÖRMANN).

Symmetrisches Dichloraceton in Aether gelöst giebt mit trocknem KCy Tetrachloracetoncyanhydrin $2C_3H_4Cl_2O.CNH$, das aus Aether und Alkohol krystallisirt und sich von der isomeren Verbindung (aus gewöhnlichem Dichloraceton) durch Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet (GLUTZ, FISCHER).

Trichloraceton $C_3H_3Cl_3O = CH_3.CO.CCl_3$. Bildet sich, wenn Chlor, namentlich auf völlig trocknes, auf Aceton bei ungenügender Kühlung einwirkt. Leichter erhält man es durch Sättigen von rohem, holzgeisthaltigen Aceton mit Chlor (BISCHOFF, *B.* 8, 1331). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf citraconsaures oder chlorcitramalsaures Natron (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 379).

Bei 170—172° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu einem bei 43—44° schmelzenden Hydrat $C_3H_3Cl_3O + 2H_2O$, das in vierseitigen Tafeln krystallisirt und beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt. Trocknes Salzsäuregas in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das wasserfreie Trichloraceton ab (KRÄMER, *B.* 7, 257). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Mit Kalilauge und Anilin entwickelt es den Geruch nach Isonitrilen. Aetzkali oder Aetzbaryt zersetzen Trichloraceton in Essigsäure und Chloroform (MORAWSKI). Verbindet sich mit Blausäure zu öligem Cyanhydrin, das mit Salzsäure in Trichloracetonsäure übergeht.

Tetrachloraceton $C_3H_2Cl_4O = CH_2Cl.CO.CCl_3$. *Bildung.* Beim Sättigen von holzgeisthaltigem Aceton mit Chlor (BOUIS, *A.* 64, 316). — Die bei 160—180° übergehenden Antheile des gechlorten Acetons werden wiederholt mit kleinen Mengen Wasser in der Kälte ausgesetzt. Erst krystallisirt das Hydrat des Trichloracetons, dann eine Doppelverbindung desselben mit Tetrachloracetonhydrat, und endlich das letztere Hydrat für sich (BISCHOFF, *B.* 8, 1341). — $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$ bildet grofse Prismen. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 177—180°. Trocknes Salzsäuregas in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das freie Tetrachloraceton als eine äufserst heftig riechende, überaus flüchtige Flüssigkeit aus. Es löst sich in Wasser; mit Kalilauge und Anilin giebt es Isonitrilreaktion.

Tri-Tetrachloracetonhydrat $C_3H_3Cl_3O.C_3H_2Cl_4O + 6H_2O$. Dünne Prismen. Schmelzp.: 30—32°. Salzsäuregas scheidet daraus ein Gemenge von Tri- und Tetrachloraceton ab.

Pentachloraceton $C_3HCl_5O = CHCl_2.CO.CCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von citronensaurem Natrium (PLANTAMOUR, *Berz. J.* 26, 420); beim Destilliren von Chinasäure (oder Citronen-, Gallus-, Salicylsäure, Indigo

u. s. w.) mit HCl und $KClO_3$ (STÄDELER, *A.* 111, 293). — Nach Chloral rie bei 190° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,66 bei 15° (PLANTAMOUR). Mit W dämpfen leicht flüchtig. Wasser löst bei 0° $^1/_{10}$ seines Volumens auf. Die w Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig. Lässt man Pentachloraceton mit de bis zweifachen Volumen Wasser bei 0° stehen, so krystallisirt das Hydrat C_3HC $4H_2O$ in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 15—17°. — CLOËZ (*A.* 111, 180) leitete in (haltigen) Holzgeist Chlorgas, zuletzt unter Erwärmen, und erhielt dabei dasselbe b unzersetzt siedende Pentachloraceton vom spec. Gew. = 1,5765 bei 14°, welche bei der Einwirkung von Chlor auf citronensaures Alkali entsteht. — Aetzende A zerlegen es in CO_2, HCl und Dichloressigsäure. Alkoholisches Ammoniak Dichloracetamid (CLOËZ, *A.* 122, 120).

Perchloraceton C_3Cl_6O = $(CCl_3)_2CO$ wurde von PLANTAMOUR (*Brz. Jah* 26, 428) beobachtet, beim Sättigen einer concentrirten wässerigen Citronensäurelösu Chlorgas im Sonnenlichte. — Bei 200—201° siedende Flüssigkeit (204° CLOËZ); Gew. = 1,75 bei 10°. Verbindet sich mit Wasser bei 0° zu einem Hydrat C_3C H_2O, das in Blättern krystallisirt und bei 15° schmilzt. Durch Aetzkali wird Pe aceton in KCl, K_2CO_3 und trichloressigsaures Kalium zerlegt; Ammoniak erzeu chloracetamid (CLOËZ, *A.* 122, 120).

GRABOWSKY (*B.* 8, 1438) leitete Chlor in reines Aceton, zuletzt unter Erw und erhielt aufser Dichloraceton zwei Körper, $C_5H_7Cl_3O$ und $C_6H_7Cl_3O$. Der e ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.: 186° bei 735 mm; spec. Gew. = bei 29°; Dampfdichte = 6,55—6,60 (Luft = 1; ber. = 6,56). Concentrirte Ka spaltet daraus Chloroform ab.

Der andere Körper $C_6H_7Cl_3O$ ist ebenfalls flüssig, siedet bei 206—208°; spec = 1,326 bei 26°; Dampfdichte = 7,55 (ber. = 7,0). Concentrirte Kalilauge oder wirken völlig zersetzend ein. Vielleicht ist der Körper Trichlormesityloxyd.

Lässt man überschüssiges Chlor auf Aceton einwirken und behandelt das P mit Kalilauge und dann mit Salzsäure, so entsteht Isapoglucinsäure $C_9H_{10}O_5$. W man aber alkoholisches Kali an, so bildet sich ein Körper $C_6H_{10}O_5$ (?) und eine S deren Bleisalz $Pb(C_7H_9O_3)_2$ ist (MULDER, *Z.* 1868, 51).

Monobromaceton C_3H_5BrO = $CH_3.CO.CH_2Br$. Brom wirkt sehr heftig auf ein. Mischt man beide Körper bei 0°, so entsteht das sehr unbeständige Additio dukt $C_3H_6O.Br_2$ (LINNEMANN, *A.* 125, 307), das sich unter Wasser langsam, in Zustande aber sofort mit Explosion zersetzt. — *Darstellung.* Man trägt 1 Mol. B eine Lösung von 1 Mol. Aceton in dem zehnfachen Volumen Wasser ein und destillirt d gefällte Oel im Dampfstrome (SOKOLOWSKY, *Ж.* 8, 330; *B.* 9, 1687). — Man leitet 13 Brom durch einen Luftstrom in 100 Thle. gut gekühltes, reines Aceton (EMMERLING, W *A.* 204, 29). — Heftig riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und . Trocknes Ammoniak in die ätherische Lösung des Monobromaceton geleitet, gieb Niederschlag von Krystallnadeln $C_3H_5BrO.NH_3$ (SOKOLOWSKY). Silberoxyd bil Bromaceton nur Ameisen- und Essigsäure (LINNEMANN, *J.* 1873, 480). EMMERL hielt hierbei eine syrupförmige Säure $C_{12}H_{16}O_8.H_2O$, deren Baryumsalz ($C_{12}H_1$ ein Gummi ist. Nach EMMERLING und WAGNER (*A.* 204, 37) hat die Säure die $C_{12}H_{18}O_7$ und gleichzeitig entsteht wahrscheinlich Acetylcarbinol $CH_3.CO.CH$ Dieser Körper bildet sich leichter bei der Einwirkung von K_2CO_3 auf Bromaceton

Dibromaceton $C_3H_4Br_2O$. 1. Unsymmetrisches $CH_3.CO.CHBr_2$. *Bildun* Aceton und 2 Mol. Brom bei Gegenwart von viel Wasser (SOKOLOWSKY). — Lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Riecht weniger heftig als Monobrom Spec. Gew. = 2,5. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

2. Symmetrisches Dibromaceton $(CH_2Br)_2.CO$. *Bildung.* Aus symmetr Dijodaceton und AgBr (VÖLKER, *A.* 192, 96). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 24°. destillirbar. Leicht löslich in CS_2.

Tetrabromaceton $C_3H_2Br_4O$ (MULDER, *J.* 1864, 330). *Darstellung.* Ein Thl. wird, unter Kühlung, allmählich mit 10 Thln. Brom vermischt. Nach 2 Tagen wäscht Wasser, löst in Weingeist und versetzt mit Wasser. Erst setzt sich ein Gemenge vo und Tetrabromaceton, zuletzt reines Tetrabromacetonhydrat $C_3H_2Br_4O + 2H_2O$ in und Tafeln ab. Schmelzp.: 42—43°. Unlöslich in Wasser.

Pentabromaceton C_3HBr_5O. Bildet sich, neben Tetrabromaceton, aus 1 Thl. und 12 Thln. Brom, Lösen des Produktes in Alkohol und Fällen mit wenig (MULDER; vgl. STEINER, *B.* 7, 505 und 1284). Beim Erwärmen von Phlor C_6HBr_9O mit Alkohol (BENEDIKT, *A.* 189, 168). Aus citronensaurem Kalium (C

51) oder Chelidonsäure (WILDE, *A.* 127, 167) und Brom. Aus wässriger Brenzäure und 4 Atomen Brom bei 100° (WICHELHAUS, *A.* 152, 260). — In Wasser e Nadeln (rhombische Krystalle, DITSCHEINER, FRIEDLÄNDER, *J.* 1878, 626). p.: 76°. Schwache Kalilauge zerlegt es in $CHBr_3$, KBr, ameisensaures und ures Kalium. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dibromacetamid (CLOËZ, 121).

bromaceton C_3Br_6O. *Bildung.* Aus salzsaurem Triamidophenol und überm Brom (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1145). Krystallisirt aus $CHCl_3$ in monorismen. Schmelzp.: 107—109°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$. e concentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung. Beim Kochen mit schwacher uge tritt Spaltung in CO_2 und $CHBr_3$ ein. Natriumamalgam führt in Isoprool über. Ammoniakgas über Perbromaceton geleitet, bildet Tribromacetamid und rm. Beim Erhitzen mit Harnstoff oder Biuret werden 2 isomere Cyanursäuren (HERZIG).

orbromaceton $C_3H_4ClBrO = CH_2Cl.CO.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Oxydation orbromhydrin C_3H_6ClBrO (THEEGARTEN, *B.* 6, 1276). — Stechend riechende , in Wasser wenig löslich. Schmelzp.: 34—35,5°. Siedep.: 177—180°. — Die ng $C_3H_4ClBrO.NaHSO_3$ krystallisirt in Schuppen.

hlordibromaceton $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O$ (CARIUS, *A.* 155, 38). *Bildung.* Beim von Dichlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ mit Brom bei 100°. *Darstellung.* tzt 1 Mol. Dichlorhydrin mit 3 Mol. Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110° annähernden Verschwinden des Broms (CLAUS, LINDHORST, *B.* 13, 1209; vgl. GRIMAUX, *A.* 32, 14). — Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in rhombischen, sechsseitigen WOLFF, *A.* 150, 32). Schmelzp.: 55—56° (GRIMAUX, ADAM). In Wasser wenig Durch Erhitzen auf 60° spaltet sich der Körper in 2 Schichten: die untere ist n Wasser wenig lösliches wasserfreies Dichlordibromaceton, das sich bei 15—20° wärmung mit Wasser verbindet. Das wasserfreie Dichlordibromaceton siedet bei 1° bei 20 mm (GR., *A.*); es krystallisirt in Blättchen, die bei Blutwärme schmelm Erhitzen mit 10 Vol. Alkohol auf 160° erhält man C_2H_5Cl, C_2H_5Br, Ameisenkolsäure. Beim Erwärmen mit Aetzbaryt entsteht ebenfalls Glykolsäure; daneben wenig Ameisen-, Essig- und Oxalsäure. Wird durch HJ oder Zink und Schwefel- Aceton reducirt (LANGE, *B.* 6, 98). Wird von concentrirter Barytlösung in der rlegt unter Bildung von Ameisensäure und Glykolsäure. Beim Kochen mit Baryt daneben CO_2, aber keine Oxalsäure (CLAUS, LINDHORST).

ortribromaceton $C_3H_2ClBr_3O$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlorbromhydrin rO (?), beim Eintröpfeln von Brom in auf 100° erhitztes Epichlorhydrin: $C_3H_5ClO = C_3H_2ClBr_3O + 3HBr$ (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 33, 257). Schweres, sehr riechendes Oel. Verbindet sich beim Schütteln mit Wasser, zu dem krystalli- ydrat $C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$, das bei 55° schmilzt und beim Trocknen leicht ser verliert. — Ein isomeres Chlortribromaceton erhielten CLAUS und LINDurch längeres Erhitzen von (1 Mol.) Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit (3 Mol.) Brom halben Volumen Wasser auf 110° (*B.* 13, 1209). — Rhombische (?) Prismen. p.: 50° (?).

aceton C_3H_5JO. *Bildung.* Aus Chloraceton und KJ (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, Schweres, nicht destillirbares Oel; erstarrt nach einiger Zeit gallertartig.

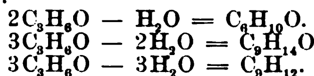
dacoton, symmetrisches, $C_3H_4J_2O = (CH_2J)_2.CO$ (VÖLKER, *A.* 192, 89). — *g.* Aus Aceton und JCl_3 (SIMPSON, *Z.* 1867, 375). Beim Erwärmen von symem Dichloraceton in wässriger Lösung mit KJ (V.). — *Darstellung.* Man löst je JCl_3 in 1 Liter Wasser, giebt 48 g Aceton hinzu und erwärmt bis zur beginnenden V.). $4C_3H_6O + 3JCl_3 = C_3H_4J_2O + 3C_3H_5ClO$ (Monochloraceton) $+ 5HCl + JCl$. — ifse, durchdringend stechend riechende Nadeln. Schmelzp.: 61,5—62,5°. Nicht t flüchtig. Wenig löslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2, leicht in Benzol, Aether, Aceton. n Chlorsilber in symmetrisches Dichloraceton übergeführt. Wird von Zink und re. und ebenso von Hg_2J_2 bei Gegenwart von Wasser, zu Aceton reducirt. Mit rd oder Quecksilberoxyd wird keine Akrylsäure gebildet, sondern wahrscheinlich g- und Ameisensäure.

rosoaceton $C_3H_5NO_2 = CH_3.CO.CH_2(NO)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acetr mit überschüssigem Kali und salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695). *tellung.* Ganz wie bei α-Nitrosopropionsäure. — Silberglänzende Blättchen oder Schmelzp.: 65°. Nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. ht löslich in Aether und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb geiebt mit Phenol und conc. H_2SO_4 eine gelbe Lösung.

Cyanaceton. *Bildung.* Aus Chloraceton und KCy (GLUTZ, *J. pr.* [2] 1, 141); l Erhitzen von acetonsulfonsaurem Kalium mit KCN (?) (BENDER, *B.* 4, 518). — **In W** lösliche Krystalle. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (G.). von BENDER erhaltene Körper ist unlöslich in Alkohol und Aether). **Alkalien sp** Blausäure ab. Mit HJ entsteht eine krystallinische Verbindung.

Duplothiaceton $(C_3H_6S)_2$ (WISLICENUS, *Z.* 1869, 324). *Darstellung.* Ein Mol. wird mit 6 Mol. Aceton übergossen und nach Beendigung der energischen Reaktion einige im Wasserbade erwärmt. Die nach 24 Stunden abgeschiedene, obere Flüssigkeitsschicht fraktionirt. — Gelbes in Wasser unlösliches Oel. Siedep.: 183—185° (cor.). Dampfd = 5,08 (ber. = 5,11). Die alkoholische Lösung giebt mit $HgCl_2$ einen weifsen Ni schlag. Nach CLAUS (*B.* 8, 532) entsteht Duplothiaceton bei der Einwirkung von Ch säure auf Isopropylmercaptan. Durch Salpetersäure wird es in Isopropylsulfon übergeführt.

Condensationsprodukte des Acetons. Wasserentziehende Mittel wirken l auf Aceton ein. Lässt man Aceton mit ungelöschtem Kalk einige Wochen stehen erhält man Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und Phoron $C_9H_{14}O$ (FITTIG, *A.* 110, 32). El wirken Zinkalkyle (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 245; PAWLOW, *Ж.* 8, 315; *A.* 188, Am leichtesten werden diese Körper erhalten, wenn mit Salzsäuregas gesättigtes A einige Tage stehen bleibt. — Beim Destilliren von Aceton mit concentrirter Schwefel geht Mesitylen C_9H_{12} über.



$$2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O.$$
$$3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O$$
$$3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12}.$$

Beim Mischen von Aceton mit Schwefelsäure, unter Abkühlen, soll eine einbas Mesitylschwefelsäure $C_3H_5.SO_3H$ entstehen, die beim Erhitzen mit Kali Mesityl liefert (HLASIWETZ, *J.* 1856, 487).

2. Methyläthylketon $C_4H_8O = CH_3.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und C_2H (POPOW, *A.* 145, 289), oder aus $Zn(C_2H_5)_2$ und $C_2H_3O.Cl$ (FREUND, *A.* 118, 3); aus natrium, 2 Mol. C_2H_5J und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (SAYTZEW, *Z.* 1870, 104); be Destillation von rohem essigsauren Kalk (FITTIG, *A.* 110, 18) oder eines Gemenges essig- und buttersaurem Kalk (GRIMM, *A.* 157, 258); bei der Oxydation von secund Butylalkohol; beim Kochen von Methylacetessigäther mit Kali (FRANKLAND, Du *A.* 138, 336). — *Darstellung.* Man kocht je 100 Thle. Methylacetessigäther mit 25 Schwefelsäure (von 20 %) am Rückflusskühler (BÖCKING, *A.* 204, 17). — Aetherisch riech Flüssigkeit. Siedep.: 77,5—78° bei 738 mm (FR.); 81° (FR., D.); 79,5—81° (POPOW); Gew. = 0,824 bei 0° (P.); = 0,8063 bei 15,3° (GR.); = 0,8125 bei 13° (FR., D.). bindet sich mit $NaHSO_3$; giebt bei der Oxydation mit CrO_3 nur Essigsäure. — erzeugt $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ (Siedep.: 95—97°), das durch alkoholisches Kali in HCl, C_4 (Siedep.: 55°) und C_4H_6 (Siedep.: 18°) gespalten wird (BRUYLANTS, *B.* 8, 412).

Hexabrommethyläthylketon $C_4H_2Br_6O = CBr_3.CO.CH_2.CBr_3$. *Bildung.* Dibromäthylen $CBr_2{:}CH_2$ und HBrO (DEMOLE, *B.* 11, 1710). $2C_2H_2Br_2 + H$ $3HBrO = C_4H_2Br_6O + 2H_2O + 2HBr$. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89- Spec. Gew. (geschmolzen) = 2,88 (bei 0°). Fast unlöslich in kaltem Wasser, l löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Methylä keton reducirt. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Malonsäure $C_3H_4O_4$.

Nitrosomethyläthylketon $C_4H_7NO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_3$. *Bildung.* Methylacetessigester, überschüssigem Kali (3 Mol.) und salpetriger Säure (MEYER, Zü *B.* 11, 322). $C_2H_3O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = C_2H_3O.C(NO)CH_3.CO_2C_2H_5 +$ $= C_2H_3O.CH(NO).CH_3 + CO_2 + C_2H_5(OH)$. — Prismen (aus $CHCl_3$). Sehr leicht l in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Weniger löslich in Wasser und daraus in Blättern kry sirend. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 185—186° (cor.). Dampfdichte bei 207,5° = 3,51 = 3,49). Löslich in Alkalien. Verhält sich gegen Phenol und conc. Schwefelsäure gegen Anilin und Eisessig wie Nitrosoacetessigester. Zerfällt beim Erhitzen mit dünnter Salzsäure, im Rohr auf 140°, glatt in NH_3 und Essigsäure. $C_4H_7NO_2 + 2$ $= 2C_2H_4O_2 + NH_3$. Wird von einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und schon in der Kälte quantitativ zu Essigsäure und salpetriger Säure oxydirt. C_4H $+ O_2 + H_2O = 2C_2H_4O_2 + NHO_2$ (GUTKNECHT, *B.* 12, 2290).

Beim Behandeln von Nitrosomethyläthylketon mit Zinn und Salzsäure entsteht feste Base $C_4H_9NO = CH_3.CO.CH(NH_2).CH_3$, die mit der gröfsten Leichtigkeit in sauerstofffreie Base C_4H_7N (= $CH_3.\overbrace{CH.C}^{N}.CH_3$) übergeht. Diese sublimirt schon be wöhnlicher Temperatur in langen Nadeln; Schmelzp.: 88°; Siedep.: 189°. Wird von H

HJ und Essigsäureanhydrid nicht verändert. Mit Brom entsteht ein in orange- Blättern krystallisirender Körper, der an der Luft allmählich alles Brom verliert ECHT, *B.* 13, 1116). — $(C_4H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Bleibt das -2 Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure liegen, so geht es in das Salz $(C_4H_7N.$ Cl_4 über (GUTKNECHT).

ityral C_4H_6O (?) (CHANCEL, *A.* 52, 298; *Berz. J.* 26, 798. *Bildung.* Bei der n Destillation von Calciumbutyrat. — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,821 (bei 22°). erzeugt C_4H_7ClO (Siedep.: 141°), und $C_4H_6Cl_2O$ (Siedep.: 200°). PCl_5 bildet , das etwas über 100° siedet. Butyral reducirt Silberoxyd; conc. HNO_3 führt es ersäure über. Es verbindet sich nicht mit NH_3 (LIMPRICHT, *A.* 90, 111), wohl it Alkalidisulfit (LIMPRICHT, *A.* 93, 241).

one $C_5H_{10}O$.

ethylpropylketon $CH_3.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und Chlorbutyryl Cl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 614); beim Kochen von Aethylacetessigäther mit Kali LAND, DUPPA, *A.* 138, 216); durch Oxydation von Methylpropylcarbinol (WÜRTZ, , 133; SCHORLEMMER, *A.* 161, 269; WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322); bei der ition eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (FRIEDEL, *A.* 108, 124; , *A.* 157, 251). — Siedep.: 99—101° (GR.); 103° (WG., S., WÜRTZ); spec. Gew. = bei 0° (W., S.); = 0,8132 bei 13° (FR., D.); = 0,8078 bei 18,5° (GR.). — In sehr wenig löslich. Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3$,O (GR.). — Bei der Oxydation entstehen Essig- und Propionsäure (vgl. HERCZ, . 259). PCl_5 erzeugt ein nicht unzersetzt siedendes Chlorid $C_5H_{10}Cl_2$, das mit ischem Kali in C_5H_9Cl (Siedep.: 95—97°), und C_5H_8 (Siedep.: 48—49°) zerfällt ASTS, *B.* 8, 411). Ebenso erhält man mit PCl_3Br_2 das nicht unzersetzt siedende d $C_5H_{10}Br_2$ (s. Amylenbromid).

chlortes Methylpropylketon $C_5H_9ClO = CH_3.CO.CHCl.C_2H_5$. *Bildung.* Ge- Aethylacetessigäther $CH_3.CO.CHCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ zerfällt beim Erhitzen mit iter Salzsäure auf 180° in CO_2, Alkohol und bei 130° siedendes Chlor-Methyl- keton (CONRAD, *B.* 186, 241).

trosomethylpropylketon $C_5H_9NO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_2.CH_3$. *Bildung.* thylacetessigäther, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 323). $).CH(C_2H_5)CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO.C(NO)C_2H_5.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 +$ $H + CH_3.CO.CH(NO).C_2H_5$. — Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, ziemlich schwierig in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. zp.: 53—55°. Siedet zum gröfsten Theil unzersetzt bei 183—187° (cor.) (MEYER, ., *B.* 11, 695).

ethylisopropylketon $CH_3.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Destillation von essig- und isobuttersaurem Calcium (MÜNCH, *A.* 180, 327); beim Kochen von Diäthyl- gäther mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 332). Beim Schütteln von ylacetylen $(CH_3)_2.CH.C:CH$ mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) (FLAWITZKY, w. Ж. 10, 347). Bei der Reduktion von Mono- oder Dinitrocapronsäure C_6H_{10} $)_2$ mit Zinn und Salzsäure (KACHLER, *A.* 191, 162). — Siedep.: 93,5°; 95° (W.). ew. = 0,822 bei 0° (WYSCHNEGRADSKY, Ж. 9, 160; *A.* 190, 338); = 0,8099 bei 13° .): = 0,8045 bei 19° (W.); = 0,815 bei 15° (M.). Verbindet sich mit Natriumdi- Giebt bei der Oxydation CO_2 und Essigsäure.

s den Destillationsprodukten des rohen Calciumacetates isolirte FITTIG (*A.* 110, 19) ischen 90—95° siedendes Keton $C_5H_{10}O$, offenbar Methylisopropylketon, das sich atriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ verband.

chlortes Keton C_5H_9ClO. *Bildung.* Aus Chloramyl oder Pentan C_5H_{12} $rO)_2Cl_2$ (ÉTARD, *Bl.* 29, 229). — Siedet unter Zersetzung oberhalb 120°. Löslich ser und Alkalien. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammonia- e Silberlösung. Vielleicht ist das Produkt aus C_5H_{12} verschieden von dem aus 'l.

iäthylketon (Propion) $(C_2H_5)_2.CO$. *Bildung.* Durch Destillation von propion- Baryum (MORLEY, *A.* 78, 187); aus $Zn(C_2H_5)_2$ und $C_3H_5O.Cl$ (FREUND, *A.* 118, 9); C_2H_5 und CO (WANKLYN, *A.* 140, 211); bei der Oxydation von Diäthylcarbinol FR. SAYTZEW, *A.* 179, 322) oder von Diäthoxalsäure $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$ mit äuregemisch (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 452); aus Diäthoxalsäure und conc. HCl (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 709). — Siedep.: 101° (104° W., S.); spec. = 0,820 bei 0°; = 0,815 bei 17,5°. Löslich in 24 Thln. Wasser. Verbindet sich mit Natriumdisulfit (W., S.), nach SCHMIDT (*B.* 5, 599) gar nicht. Bei der Oxy- mit CrO_3 entstehen Essig- und Propionsäure.

4. Ketone $C_6H_{12}O$.

1. **Methylbutylketon** $CH_3.CO(CH_2)_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Meth butylcarbinol (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 144; SCHORLEMMER, *A.* 161, 27 bei der Destillation von Calciumbutyrat (FRIEDEL, *A.* 108, 125). — Siedep.: 127°; sp Gew. = 0,8298 bei 0°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Giebt bei der Oxydation Es und Buttersäure.

2. **Methylisobutylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von I propylacetessigäther mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 82). — Stark ca pherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114°; spec. Gew. = 0,8189 bei 0°. Verbi sich mit $NaHSO_3$. — Durch Destillation eines Gemenges von Natriumacetat und Kali isovalerianat erhielt WILLIAMSON (*A.* 81, 86) das bei 120° siedende Keton C_6H_1 identisch mit Methylisobutylketon?

3. **Methylpseudobutylketon** (Pinakolin) $CH_3.CO.C(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim D tilliren von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, *A.* 114, 56); aus Zn(C und dem Chlorid der Trimethylessigsäure (BUTLEROW, *A.* 174, 125). Bei der trock Destillation von Calciumisobutyrat (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572). — Pfeffermin riechende Flüssigkeit. Siedep.: 106° (i. D.); spec. Gew. = 0,8265 bei 0°; = 0,799 16°. In Wasser so gut wie unlöslich. Durch Natriumamalgam geht es in Methylpseu butylcarbinol $C_6H_{14}O$ und das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$ über (FRIEDEL, SILVA). Chroms oxydirt zu Trimethylessigsäure. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Dichlorpinakolin $C_6H_{10}Cl_2O$ entsteht beim Einleiten von Chlor in gekühltes P akolin. — Heftig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51°; Siedep.: 178°; in kaltem Wa unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung (Fitti

4. **Aethylpropylketon** $C_2H_5.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Chlorbut (POPOW, *A.* 161, 289). Durch Destillation von butter- und propionsaurem Calc (VÖLKER, *B.* 8, 1019), oder des Calciumbutyrats für sich (ÖCHSNER, *B.* 8, 1125) Siedep.: 122 bis 124°; spec. Gew. = 0,8333 bei 0°; = 0,818 bei 17,5°. Wird d Natriumamalgam und Wasser in den secundären Alkohol $C_6H_{14}O$ und das Pinak $C_{12}H_{26}O_2$ übergeführt. Chromsäure oxydirt zu Propionsäure.

5. **Aethylisopropylketon** $C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und I butyrylchlorid (PAWLOW, Ж. 8, 242). — Siedep.: 117—119°; spec. Gew. = 0,825 bei Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit. Chromsäure oxydirt zu Aceton $(CH_3)_2CO$ u Propionsäure.

Aus Normalhexan und CrO_2Cl_2 entsteht ein bei 145—150° siedendes Oel $C_6H_{12}O$ (S. 86), das ammoniakalische Silberlösung reducirt und vielleicht ein gechlortes Keton

$C_6H_{10}Br_2O$, $C_6H_{11}JO$ } siehe Mesityloxyd.

5. Ketone $C_7H_{14}O$.

1. **Methylamylketon** $CH_3.CO.(CH_2)_4CH_3$. *Bildung.* Durch Oxydation von Met amylcarbinol (SCHORLEMMER, *A.* 161, 279). — Siedep.: 150—152°. Verbindet mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäure zu Essigsäure und Valeriansäure oxydirt.

2. **Methylisoamylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ dem Chlorid der Isobutylessigsäure oder Zinkisoamyl und Chloracetyl (POPOW, Ж. 578 und *A.* 145, 283). Bei der Destillation von essigsaurem und isobutylessigs Calcium (SCHMIDT, *B.* 5, 604); bei der Oxydation von Methylisoamylcarbinol (GRIMS *A.* 166, 169). Durch Kochen von Isobutylacetessigäther mit Baryt (MIXTER, *B.* 7,

Siedep.: 144° (cor. P.; M., GR.); 155—156° (?) (SCHM.); spec. Gew. = 0,8285 bei = 0,8175 bei 17,2° (ROHN, *A.* 190, 308); = 0,813 bei 20° (SCHM.). Verbindet sich $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Isovaleriansäure.

Aus Petroleumheptan (Aethylisoamyl?) vom Siedep.: 90° stellte SCHORLEM (*A.* 166, 172) einen secundären Alkohol $C_7H_{14}O$ dar, welcher bei der Oxydation ein 142—146° siedendes Keton gab, das aber bei weiterer Oxydation völlig in Essigs überging.

3. **Methylpseudoamylketon** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_3$ (BUTLEROW, *A.* 189, 78; Ж. 9, *Bildung.* Durch Oxydation von Isodibutol (S. 103). — Siedep.: 125—130°; verbin sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylessigsäure.

4. **Keton** $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$ (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 212). *Bildung.* B Kochen von Diäthylacetessigäther mit Barytwasser. — Siedep.: 137,5—139°; spec. G = 0,8171 bei 22°. Bildet mit $NaHSO_3$ eine ölige Verbindung.

5. **Methylamylpinakolin** $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 1 Ж. 7, 229). *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorür der Dimethyläthylessigsäure

: 131,5—132,5°; spec. Gew. = 0,842 bei 0°; = 0,825 bei 21°. **Bei der Oxydation** **romsäure entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure.**

thylpseudobutylpinakolin $C_2H_5.CO.C(CH_3)_3$ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 104). *g.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorür der Trimethylessigsäure. — Nach Campher nze riechende Flüssigkeit. — Siedep.: 125,5—126°; spec. Gew. = 0,831 bei 0°; bei 21°. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylessigsäure.

thylisobutylketon $C_2H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von r ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumäthylat bei 160° (Loos, 7). — Flüssig. Siedep.: 132—134°.

propylketon (Butyron) $(C_3H_7)_2CO$ (CHANCEL, *A.* 52, 295). *Bildung.* Durch tion von Calciumbutyrat. — Siedep.: 144°; spec. Gew. = 0,8195 bei 20°. Verbindet ht mit NH_3 und nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Propionsäure und üure (KURTZ, *A.* 161, 207; HERCZ, *A.* 186, 261); Salpetersäure zu Nitropropion-KURTZ), zu Dinitropropan (CHANCEL). Natriumamalgam und Wasser geben den lären Alkohol $C_7H_{16}O$ und das Pinakon $C_{14}H_{30}O_2$. — PCl_5 erzeugt $C_7H_{14}Cl_2$: 181°) und $C_7H_{13}Cl$ (Siedep.: 141°). — P_2O_5 bildet polymeres Heptin C_7H_{12}.

isopropylketon $[CH.(CH_3)_2]_2.CO$. *Bildung.* Durch Destillation von Calciumiso- (POPOW, *B.* 6, 1255; MÜNCH, *A.* 180, 327); Oxydation von Diisopropyloxalsäure romsäure (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 518). — Siedep.: 124—126°; spec. Gew. = bei 17°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit $_3$. Wird von Chromsäure zu CO_2, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. — ldet $C_7H_{14}Cl_2$, das beim Destilliren in HCl und $C_7H_{13}Cl$ (Siedep.: 118—120°; ew. = 0,9513 bei 9°) zerfällt. Beide Chloride geben mit alkoholischem Kali thylallylen C_7H_{12} (HENRY, *B.* 8, 400).

lordiisopropylketon $C_7H_{13}ClO$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in durch Eis und gekühltes Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1570). — Flüssig. Siedep.: 2° Riecht nach Campher und Terpentin.

chlordiisopropylketon $C_7H_{12}Cl_2O$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in Chlor-ylketon bei gewöhnlicher Temperatur (BARBAGLIA, GUCCI). — Flüssig. Siedep.: 6°. Riecht terpentinähnlich.

ichlordiisopropylketon $C_7H_{11}Cl_3O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor ndes Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 9°.

keton $C_7H_{13}ClO$. *Bildung.* Aus Heptan und $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *Bl.* 29, 230).

ne $C_8H_{16}O$.

thylhexylketon $CH_3.CO.C_6H_{13}$. *Bildung.* Durch Destillation von ricinölsaurem mit Aetznatron (LIMPRICHT, *A.* 93, 242; BOUIS, *A.* 97, 34); bei der Destillation emenges von essigsaurem und önanthsaurem Calcium (STÄDELER, *J.* 1857, 359). ep.: 171—171,5°; spec. Gew. = 0,817 bei 23° (ST.); Siedep.: 172,6—173,1° bei m; spec. Gew. = 0,8185 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 29). — säure oxydirt zu Oenanthsäure (PETERSEN, *A.* 118, 78); PCl_5 liefert bei 190 bis dendes Chlorid $C_8H_{16}Cl_2$ (DACHAUER, *A.* 106, 271). — $C_8H_{16}O.NH_4HSO_3$. In leicht löslich. — $C_8H_{16}O.KHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (L.).

ethylamylpinakolin $C_2H_5.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 7, 229; 107). *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure; ochen des Pinakons $\frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\frac{CH_3}{C_2H_5}$ mit schwacher H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4, H_2O) (LAWRINOWITSCH, *Ж.* 8, 338; *A.* 185, 126). — Siedep.: 150,5—151,5°; spec. 0,845 bei 0°, = 0,829 bei 21°. Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und yläthylessigsäure.

ethylbutyron (LIMPRICHT, *A.* 108, 184). *Bildung.* Durch Destillation von butyrat. — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,827 bei 16°. Concentrirte Salpetersäure zu Oenanthsäure.

eton, gebildet durch Oxydation von secundärem Diisobutylhydrat $C_8H_{17}(OH)$ MS, *Soc.* 35, 130). — Flüssig; Siedep.: 159—161°; spec. Gew. = 0,865 bei 14°. et sich nicht mit $NaHSO_3$. Giebt bei der Oxydation Essigsäure und wenig Iso-ure (?).

$H_{15}JO$. siehe Mesityloxyd.

7. Ketone $C_9H_{18}O$.

1. **Valeron** $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2.CO$ (SCHMIDT, *B.* 5. 600). *Bildung.* **Bei der I** tion von isovaleriansaurem Calcium entsteht wesentlich Isovaleraldehyd und nu Valeron. — Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,833 bei 20°. Verbindet sich ni $NaHSO_3$. Concentrirte Salpetersäure bildet Nitrobuttersäure.

2. **Diäthylmethylpropylketon** $C_3H_7.CO.CH(C_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Ueb von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GE FRÖLICH, *A.* 202, 311). — Flüssig; Siedep.: 180—190°.

3. **Keton** $C_9H_{18}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Butyron u. a. Körpern, beim E von Buttersäure mit Zinkstaub (JAHN, *M.* 1, 703). — Siedep.: 192—195°.

8. Ketone $C_{10}H_{20}O$.

1. **Methylnormaloctylketon** $CH_3.CO.C_8H_{17}$. *Bildung.* Beim Kochen von acetessigäther mit alkoholischem Kali: $CH_3.CO.CH(C_7H_{15}).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = C$ $CH_3.(C_7H_{15}) + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$ (JOURDAN, *A.* 200, 106). — Nach Erdbeeren ri Flüssigkeit. Siedep.: 214—215°; spec. Gew. = 0,8294 bei 17,5°. Giebt mit NaHS krystallinische Verbindung.

2. **Methyloctylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)C_5H_{11}$. *Bildung.* Durch Versei Secundärheptyl-Acetessigäther mit Barytwasser (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Siede bis 198°. Leichter als Wasser.

3. **Isopropylhexylketon** $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_{13}$ (FUCHS, *Ж.* 7, 334). *Bildun* der Destillation von isobuttersaurem und önanthsaurem Calcium. — Siedep.: 200 sqec. Gew. = 0,841 bei 17°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure zu Aceton, Essigsäure und Oenanthsäure.

$C_{10}H_{19}ClO$, $C_{10}H_{19}JO$ } siehe Ketone $C_{10}H_{18}O$.

9. Ketone $C_{11}H_{22}O$.

1. **Methylnonylketon** (Rautenöl) $CH_3.CO.C_9H_{19}$. *Vorkommen.* Das durch lation der Gartenraute (Ruta graveolens) mit Wasser erhaltene Oel besteht wesentl dem Keton $C_{11}H_{22}O$. Daneben ist wenig $C_{12}H_{24}O$ (Siedep.: 232°) (WILLIAMS, *A.* 1 und (im käuflichen Oel wahrscheinlich absichtlich zugesetztes) Terpen $C_{10}H_{16}$ (160—175° (HALLWACHS, *A.* 113, 109) enthalten. — *Bildung.* Bei der Destillat essigsaurem und caprinsaurem Calcium (GORUP, GRIMM, *A.* 157, 275); beim Koc Octylacetessigäther mit alkoholischer Kalilauge $CH_3.CO.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$ - $= CO_2 + CH_3.CO.CH_2(C_8H_{17}) + C_2H_5(OH)$ (GUTHZEIT, *A.* 204, 4). — Siedep.: 224 Gew. = 0,8295 bei 17,5°, = 0,8268 bei 20,5°. Erstarrt bei +6° und schmilzt d +15° (GIESECKE, *Z.* 1870, 429). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Chromsäure zu Essigsäure und Pelargonsäure (GIESECKE). Verbindet sich nicht mit Ammonia BORDT, *A.* 123, 297). Natriumamalgam und Wasser geben den secundären $C_{11}H_{24}O$. PCl_5 erzeugt bei 270° siedendes Chlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$, das bei der Des in HCl und $C_{11}H_{21}Cl$ (Siedep.: 221—223°) zerfällt. Der letztere Körper giebt m holischem Kali bei 130° $C_{11}H_{20}$: (Siedep.: 198—200°) (GIESECKE). — $C_{11}H_{22}O.N$ $+ H_2O$. Perlmutterglänzende Krystallblättchen. Zerfällt schon beim gelinden Erwär sich oder beim Erwärmen mit Wasser (GORUP, GRIMM).

2. **Capron** $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2.CO$ (SCHMIDT, *B.* 5, 601; LIEBEN, JANE 187, 134). *Bildung.* Bei der Destillation von capronsaurem Calcium. — Schmelzp.: 14,6°; Siedep.: 226,3° (cor.); spec. Gew. = 0,8262 bei 20°. Verbin nicht mit $NaHSO_3$. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Capronsäure, Oxalsä Nitrovaleriansäure. Chromsäure oder Chamäleonlösung geben Capron- und Valer und daneben niedere Fettsäuren (HERCZ, *A.* 186, 263).

3. **Butylbutyron** (LIMPRICHT, *A.* 108, 185). *Bildung.* Bei der Destillat Calciumbutyrat. — Siedep.: 222°; spec. Gew. = 0,828 bei 20°. Erstarrt bei + grofsen Blättern.

10. Keton $C_{12}H_{24}O$.

$C_{12}H_{23}ClO$, $C_{12}H_{23}JO$ } Additionsprodukte des Ketons $C_{12}H_{22}O$.

11. Ketone $C_{13}H_{26}O$.

1. **Dihexylketon** (Oenanthon) $(C_6H_{13})_2CO$. *Bildung.* Bei längerer Berühr Oenanthol (S. 237) mit Kalk (FITTIG, *A.* 117, 80). — *Darstellung.* Man destillir

...n Calcium (USLAR, SEEKAMP, A. 108, 179). — Krystallisirt aus Weingeist in grofsen ...ttern. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 264° (cor.); spec. Gew. = 0,825 bei 30° (U., S.); Siedep.: ...—254° (F.).

2. **Methylundecylketon** $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$. *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge der ...ryumsalze von Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ und Essigsäure unter vermindertem Druck (KRAFFT, *B.* ..., 1667). — Krystalle; Schmelzp.: 28°; Siedep.: 263°; 195,5° bei 110 mm. Liefert bei ...r Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$.

... **Keton** $C_{14}H_{28}O$ (?).

Amylvaleron $C_4H_9.CO.C_5H_{10}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei ...° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 301). — Flüssig; ...dep.: 208—209°; spec. Gew. = 0,845 bei 12°. Riecht nach Quitten. Verbindet sich ...ht mit $NaHSO_3$.

... **Ketone** $C_{15}H_{30}O$.

1. **Diheptylketon** (Caprylon) $(C_7H_{15})_2CO$ (GUCKELBERGER, *A.* 69, 201). *Bildung.* ...i der Destillation von Baryumcaprylat mit dem doppelten Gewicht Kalkhydrat. — ...ystallisirt aus Weingeist in Nadeln. Schmelzp.: 40°; Siedep.: 178°.

2. **Methyltridecylketon** $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$. *Darstellung.* Durch Destillation eines Ge...ges von myristinsaurem und essigsaurem Baryum im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 12, ...). — Krystalle; Schmelzp.: 39°; Siedep.: 294°; 223,5° bei 110 mm. Liefert bei der ...dation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

... **Keton,** erhalten durch Ueberleiten von CO bei 160° über ein Gemenge von Natrium...alerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 327). — Flüssig; Siedep.: 163—168°.

... **Ketone** $C_{17}H_{34}O$.

1. **Methylquindecylketon** $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$. *Bildung.* Durch Destillation eines Ge...ges von Baryumpalmitat und Baryumacetat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 12, 1671). — ...melzp.: 48°; Siedep.: 319—320°; 246° bei 110 mm. Giebt bei der Oxydation mit ...säuregemisch Essigsäure und Quindecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$.

... **Methyldi(normal)heptylketon** $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. *Bildung.* Beim Kochen von ...tylacetessigäther mit 20procentiger wässriger Kalilauge. $CH_3.CO.C(C_7H_{15})_2.CO_2C_2H_5$ ...OH $= CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2 + K_2CO_3 + C_2H_6(OH)$ (JOURDAN, *A.* 200, 115). — Flüssig. ...rrt nicht bei —18°. Siedep.: 300—304°; spec. Gew. = 0,826 bei 17°. Verbindet ... mit Natriumdisulfit.

Ketone $C_{19}H_{38}O$.

Dinonylketon (Caprinon) $(C_9H_{19})_2.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cal...caprinat (GRIMM, *A.* 157, 270). — Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden ...ttchen. Schmelzp.: 58°. Siedet gröfstentheils unzersetzt über 350°. Concentrirte Sal...säure bildet Caprinsäure und andere Körper.

Methylseptdecylketon $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation eines ...ges von Baryumacetat und Baryumstearat im Vacuum (KRAFFT, *B.* 12, 1672). — ...lzt etwas über 55,5°. Siedep.: 266,5° bei 110 mm. Giebt bei der Oxydation mit ...säuregemisch Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Essigsäure.

Dioctylaceton $CH_3.CO.CH(C_8H_{17})_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dioctylacet...äther $CH_3.CO.C(C_8H_{17})_2.CO_2C_2H_5$ mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 10). ...üssig; Siedep.: 325—330°.

Keton $C_{23}H_{46}O$.

...uron $(C_{11}H_{23})_2CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumlaurinat (OVERBECK, ...4, 290). — Schuppen; Schmelzp.: 66°.

Keton $C_{27}H_{54}O$.

...yriston $(C_{13}H_{27})_2CO$ (OVERBECK, *A.* 84, 290). *Bildung.* Bei der Destillation von ...istinsaurem Calcium. — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Schuppen. Schmelzp.: ... Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Keton $C_{31}H_{62}O$.

...lmiton $(C_{15}H_{31})_2.CO$ (PIRIA, *A.* 82, 249; MASKELYNE, *J.* 1855, 519). *Darstellung.* ...itinsäure wird mit $^1/_4$ ihres Gewichts an Kalk destillirt. Krystallisirt aus Alkohol in ...chen. Schmelzp.: 84°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (LIMPRICHT, *A.* 94, 246).

Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; es entstehen hierbei But und Essigsäure. Brom erzeugt Dibrompalmiton $C_{31}H_{60}Br_2O$, bei 55° schn Blättchen, und $C_{31}H_{60}Br_2O.HBr$, ölig, Schmelzp.: 5,5° (HERCZ, *A.* 166, 267).

19. Keton $C_{35}H_{70}O$.
Stearon $(C_{17}H_{35})_2O$ (HEINTZ, *J.* 1855, 515, 516). *Bildung.* Bei der Destilla Stearinsäure für sich oder besser mit Kalk. — Blättchen, selbst in kochendem oder Aether schwer löslich. Schmelzp.: 87,8°. — Brom bildet krystallinisch-b Dibromostearon $C_{35}H_{68}Br_2O$. Schmelzp.: 72°.

20. Keton $C_{53}H_{106}O$.
Cerotinon $(C_{26}H_{53})_2.CO$ (BRÜCKNER, *J. pr.* 57, 17). *Bildung.* Bei der Des von cerotinsaurem Blei. — Krystallisirt aus Aether in Blättern. Schmelzp.: 62°.

XXX. Diketone


$C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n+1}.CO.CO.C_nH_{2n+1}$.

Bildung. Beim Behandeln von Säurechloriden mit Natriumamalgam.

Dibutyryl $C_8H_{14}O_2 = C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Chlorbutyryl (und Natriumamalgam (FREUND, *A.* 118, 35). — Gelbliches Oel. Siedep.: 24 Zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Buttersäure und eine bei 17 siedende Flüssigkeit $C_7H_{14}O$. Letztere verbindet sich nicht mit Ammoniak oder disulfit.

Diisovaleryl $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung* Eintragen von Natrium in Isovalerylchlorid $C_5H_9O.Cl$, das vorher mit 5 Vol. Ae dünnt ist (BRÜHL, *B.* 12, 318). — Gelbliches Oel. Siedet unter theilweiser Ze bei 270—280°. Destillirt unzersetzt bei 210—220° unter einem Druck von 80— Lässt man Natriumamalgam auf eine mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische von Diisovaleryl einwirken, so erhält man eine bei 220° siedende Flüssigkeit C_{10}]

XXXI. Substitutionsprodukte der Fettsäuren.

1. Chlorderivate.

Chlor wirkt auf die Fettsäuren substituirend ein, und zwar um so leichter, das Molekulargewicht der Säure ist. Bei der Essigsäure muss die Einwirkung d gesetztes Jod oder anfängliches Arbeiten im Sonnenlicht eingeleitet, resp. bes werden. Das Chlor geht vorzugsweise an das mit der Carboxylgruppe verbundene stoffatom. — Eine andere Methode der Darstellung von substituirten Fettsäure in der Einwirkung von PCl_5 auf Salze der Oxysäuren. $[CH_3.CH(OH).CO_2]_2Ca = 2CH_3.CHCl.COCl + 2CaCl_2 + 2POCl_3$. Das entstandene Säurechlorid wird mit (oder Wasser) zerlegt. Man erhält den Ester oder die freie gechlorte Säure.

Die gechlorten Fettsäuren sind starke Säuren, deren Salze aber wenig bestän Die Lösungen derselben müssen im Vacuum verdunstet werden, da beim Kochen lich Zersetzung unter Bildung von Chlormetall eintritt. Das Chlor wird dab Hydroxyl ausgetauscht und Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ gebildet. $C_nH_{2n-1}ClO_2 + C_nH_{2n-1}(OH)O_2 + KCl$. Schon durch anhaltendes Kochen mit viel (25 Thln. werden die einfach gechlorten Fettsäuren völlig zerlegt in HCl und Oxysäuren (THOMSON, *A.* 200, 75). Durch Behandeln mit KCN, KSH, K_2SO_3 u. a. wir gechlorten Säuren das Chlor gegen CN, SH, SO_3H u. s. w. ausgetauscht.

Leichter als auf Säuren wirkt das Chlor auf manche Säurederivate, wie Nitrile, ein. Durch Zerlegen dieser Körper mit Wasser werden dann ebenfalls su Fettsäuren erhalten.

1. Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure) $CClHO_2$. Nur die Ester dies sind existenzfähig. Man erhält sie beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in . $COCl_2 + CH_4O = CClO_2.CH_3 + HCl$ (DUMAS, *A.* 10, 277).

Methylester $CH_3.CClO_2$. Siedep.: 66,5—67,5° (MEYER, WURSTER, *B.* 6, (BUTLEROW, *J.* 1863, 474).

Perchlorameisensäuremethylester $CCl_3.CClO_2$. (Siehe S. 186.)

Aethylester $C_2H_5.CClO_2$. *Darstellung.* Auf den Boden eines 10 Liter fassenden Ballons von weifsem Glase wird einerseits (im Sonnenlichte) trocknes CO, andererseits trocknes Chlor in gleich raschem Strome geleitet. Das Gasgemisch wird auf den Boden eines gleich grofsen Ballons und von da in gut gekühlten absoluten Alkohol geleitet (WILM, WISCHIN, Z. 1868, 5). — Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 94°; spec. Gew. = 1,133 bei 15°. Zerfällt bei vielen Reaktionen (WILM, WISCHIN) in C_2H_5Cl und CO_2. **Natrium** wirkt nach der Gleichung: $2CClO_2.C_2H_5 + Na_2 = 2NaCl + CO + (C_2H_5)_2CO_3$; **Zinkäthyl**: $2CClO_2.C_2H_5 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 2CO_2$ (BUTLEROW, *J.* 1863, 474). Mit Alkohol setzt sich Chlorameisensäureester schon bei gewöhnlicher Temperatur in HCl und Kohlensäureester um. $CClO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2CO_3 + HCl$. Ammoniak (und überhaupt Ammoniakderivate) wirkt lebhaft ein und bildet Carbaminsäureester; mit Harnstoff erhält man Allophansäureester.

Perchlorameisenäthylester $C_2Cl_5.CClO_2$. (Siehe S. 186.)

Propylester $C_3H_7.CClO_2$ (RÖMER, *B.* 6, 1101). Siedet unter Zersetzung bei 120 bis 130°.

Dimethylamid der Chlorameisensäure $C_3H_6ClNO = ClCO.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Dimethylamin in mit $COCl_2$ gesättigtes Benzol (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1162). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 165°. Leicht löslich in Aether, C_6H_6, CS_2. Wird von Wasser allmählich zersetzt in HCl, CO, und Dimethylamin. Sehr reaktionsfähig: giebt mit Dimethylamin Tetramethylharnstoff $CO[N(CH_3)_2]_2$ u. s. w.

2. Chloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylen und ClO (PEBAL, *B.* 11, 886). Essigsäureanhydrid zerfällt durch Chlor bei 100° in Chloressigsäure und Chloracetyl. $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3OCl$ (GAL, *A.* 122, 374). *Darstellung.* Durch erhitzte Essigsäure wird im Sonnenlichte Chlor geleitet (R. HOFFMANN, *A.* 102, 1). Gemeine Essigsäure mit so viel Wasser versetzt, dass sie bei 0° nicht erstarrt, wird mit 50 g Jod gemengt und unter Erhitzen Chlor eingeleitet. Die durch Rektificiren gereinigte Säure hält etwas Jodessigsäure (MÜLLER, *A.* 133, 156). Chlor wirkt auf mit Jod versetztes Chloracetyl lebhaft ein. Man zersetzt das Produkt mit der äquivalenten Menge Wasser (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 234). — Die flüssige Chloressigsäure erstarrt zu nadelförmigen Krystallen; beim langsamen Erstarren bilden sich rhombische Tafeln. Schmelzp.: 62°; Siedep.: 185—187°; spec. Gew. (im flüssigen Zustande) = 0,3947 bei 73°. Zerfliefst an der Luft. Löst sich leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Zersetzt sich beim anhaltenden Erhitzen mit Wasser vollständig in HCl und Glykolsäure (BUCHANAN, *B.* 4, [illegible]). Die Säure und namentlich ihr Dampf sind ätzend sauer und zerstören die Oberhaut. Verhalten der Chloressigsäure gegen Basen: SCHREIBER, *J. pr.* (2) 13, [illegible]. Hydroxyde einwerthiger Metalle (KHO u. s. w.) zerlegen Chlosessigsäure wesentlich in Chlormetall und Glykolsäure, Hydroxyde zweiwerthiger Metalle (BaH_2O_2 ...) bilden vorwiegend Diglykolsäure $C_4H_6O_5$. Ist die Base aber in Wasser schwer- oder unlöslich, so wiegt die Wirkung des Wassers vor, d. h. es entstehen HCl und Glykolsäure.

Salze: HOFFMANN. $KC_2H_2ClO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. — $KC_2H_2ClO_2 + C_2H_3ClO_2$. Krystallschuppen, in Wasser schwer löslich. — $Ba(C_2H_2ClO_2)_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle, zersetzt sich nur wenig beim Abdampfen und eignet sich daher zur Abscheidung der Chloressigsäure als Salz, zumal es in kaltem Wasser bedeutend weniger löslich ist als in heifsem. — $AgC_2H_2ClO_2$. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem, woraus es in Schuppen krystallisirt. Verpufft bei 110—120°.

Methylester $CH_3.C_2H_2ClO_2$ (HENRY, *B.* 6, 743). *Bildung.* Eine Lösung von Chloressigsäure in Holzgeist wird mit HCl gesättigt. — Siedep.: 130° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8); 129° (P. MEYER, *B.* 8, 1152); spec. Gew. = 1,22 bei 15°.

Aethylester $C_2H_5.C_2H_2ClO_2$ (WILLM, *A.* 102, 109). *Darstellung.* [illegible] g Chloressigsäure, 12 g Alkohol und 25 g Schwefelsäure werden 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt (CONRAD, *A.* 188, 218). — Siedep.: 143,5° (WILLM); 144—146°; spec. Gew. = [illegible] bei 20° gegen Wasser von 4° (BRÜHL, *A.* 203, 20). Bildet mit Ammoniak Chloracetamid. Beim Erhitzen mit Methylsulfid auf 100° entsteht eine Verbindung $(C_2H_5O.CO.CH_2)(CH_3)_2SCl$ (LETTS, *J.* 1878, 686).

Chloressigsaures Chloräthyl $C_4H_6Cl_2O_2 = CH_2Cl.CH_2.O.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Aethylen und Cl_2O (MULDER, BREMER, *B.* 11, 1958). — Siedet nur im Vacuum unzersetzt bei 140—145°. Beim Kochen mit Wasser wird Chloressigsäure gebildet.

Propylester $C_3H_7.C_2H_2ClO_2$. Siedep.: 161° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8).

Chlorid $C_2H_2Cl_2O = CH_2Cl.COCl$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Chlor im Sonnenlicht (WURTZ, *A.* 102, 95); aus Chloracetyl, Chlor und Jod (JAZUKOWITSCH). —

Darstellung. Man lässt PCl_3 auf bis 100° erhitzte Chloressigsäure tropfen (WILDE, *A.* 1 372). — Siedep.: 105—106°; spec. Gew. = 1,495 bei 0° (WÜRTZ).

Bromid $CH_2Cl.COBr$ (WILDE, *A.* 132, 173; GAL, *A.* 132, 180). *Darstellung.* 94 Thln. Chloressigsäure und 15 Thln. rothen Phosphor bringt man allmählich 160 Thle. B — Siedep.: 127°; (133—135°, G.); spec. Gew. = 1,913 bei 9°.

Amid $CH_2Cl.CO.NH_2$. *Darstellung.* Man vermischt ohne zu schütteln 1 Vol. Ch essigester mit 2 Vol. concentrirtem Ammoniak. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Kry masse wird aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, JERMOLA *Z.* 1871, 5). — Dicke prismatische Krystalle, Schmelzp.: 119,5° (M., *J.*). Siedet u theilweiser Zersetzung bei 224—225° bei 743 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). Löslich 10 Thln. Wasser bei 24° und in 10,5 Thln. absolutem Alkohol bei 24°, woraus e breiten Blättern krystallisirt (WILLM, *A.* 102, 111). — Verhalten gegen PCl_5: WALL *A.* 184, 30. — $(C_2H_2ClO.NH)_2Hg$. Nadeln, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kal fast gar nicht (M., J.).

Nitril $CH_2Cl.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5. — Stechend riech Flüssigkeit. Siedep.: 123—124°; spec. Gew. = 1,204 bei 11,2° (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 7 Siedet nicht unzersetzt bei 126—127°; spec. Gew. = 1,193 bei 20° (ENGLER, *B.* 6, 10

Phosphid $CH_2Cl.CO.PH_2$ (STEINER, *B.* 8, 1179). *Bildung.* PH_3 wird in Chlorid $CH_2Cl.COCl$ geleitet. — Weifses Pulver, zerfällt in feuchtem Zustande l sam in PH_3 und Chloressigsäure.

Aldehyd $CH_2Cl.CHO$. *Bildung.* Aus Dichloräther und concentrirter Schw säure (JACOBSEN, *B.* 4, 216); aus Chlorvinyl C_2H_3Cl, HClO und HgO (GLINSKY, *Z.* 1 678). — *Darstellung.* Chlorvinyl wird unter heftigem Schütteln in ein abgekühltes Ge von HClO und HgO geleitet. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich Krystallkrusten der V bindung $C_2H_3ClO + Hg_2Cl_2$ aus, die bei 96° schmelzen (GLINSKY, *Z.* 1868, 617). D H_2S oder Destillation mit HCl gewinnt man daraus den freien Aldehyd (GLINSKY, *Z.* 1 647). — Monochloraldehyd ist flüssig und nicht unzersetzt flüchtig, an der Luft geh in Chloressigsäure über. Mit Wasser bildet er ein Hydrat $C_2H_3ClO + {}^1/_2H_2O$, das Aether in Tafeln krystallisirt und bei 64—75° schmilzt. Er reducirt ammoniakal Silberlösung und liefert mit KCy ein Oel $C_2H_3ClO.C_2H_3CNO$, das mit HCl in Essig und Chlormilchsäure zerfällt (GLINSKY, *Z.* 1870, 513; *B.* 6, 1256). — $C_2H_3ClO.NaHSO$ ${}^1/_2H_2O$ (G., *Z.* 1870, 649).

Gechlortes Methyläthylacetal $CH_2Cl.CH.{}^{OCH_3}_{OC_2H_5}$. *Bildung.* Aus Dichlor und Natriummethylat (LIEBEN, *A.* 146, 202). — Flüssig. Siedep.: 137°; spec. Gew 1,056 bei 13,5°.

Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$. Siehe S. 240.

Chloraldehyd-Alkoholat $C_4H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH{}^{OH}_{OC_2H_5}$. *Bildung.* Durch hitzen von Dichloräther mit dem 7fachen Vol. Wasser auf 115—120° (ABELJANZ, *A.* 217). — Siedet bei 93—95° (95—96°, JACOBSEN, *B.* 4, 216), geht aber durch wieder Destillation in das Condensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (Siedep.: 163—165°) welches durch Schwefelsäure in Chloraldehyd und Aethylschwefelsäure gespalten (Siehe S. 140.) — Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser entstehen aus Chlorald alkoholat Chloraldehyd, resp. Glykolaldehyd und Alkohol.

Chloraldehyd-Essigester $C_6H_{11}ClO_3 = CH_2Cl.CH.{}^{OC_2H_3O}_{OC_2H_5}$ (BAUER, *A.* 134, *Bildung.* Aus Dichloräther uud Silberacetat. — Siedep.: 170°.

Chloraldehyd-Chloracetyl $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_3O$. *Bildung.* Durch Redu von Chloral-Chloracetyl mit Zink und Essigsäure (CURIE, MILLIET, *B.* 9, 1611) Flüssig. Siedep.: 146—148°; beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen HCl, E säure und braune Flecken.

Keton $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$. Siehe symmetrisches Dichloraceton.

Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2 = CHCl_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Chloriren von E säure (MAUMENÉ, *A.* 133, 154; MÜLLER, *A.* 133, 159). Perchloräthylen C_2Cl_4 und triumalkoholat geben bei 120° Dichloressigester (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, $CCl_2:CCl_2 + C_2H_5ONa + H_2O = CHCl_2.CO_2C_2H_5 + NaCl + HCl$. Aus Chloral und C kaliumlösung (WALLACH, *A.* 173, 295) $CCl_3.CHO + KCN + H_2O = CHCl_2.CO_2H +$ $+ CNH$. Wendet man alkoholische Lösungen an, so erhält man Dichloressiges — *Darstellung.* Man kocht 84 g gelbes Blutlaugensalz, 50 g Chloralhydrat und 250 g W 1—2 Stunden lang am Kühler, filtrirt, wäscht mit 200 ccm kochendem Wasser und kocht

…e Blutlaugensalz zerlegt ist. Hierauf wird zur Trockne verdampft und das dichloressigsaure …lium mit Alkohol ausgezogen (WALLACH, *B.* 10, 1526). Man trocknet es und zerlegt es in …er Röhre mit Salzsäuregas (WALLACH, *B.* 9, 1212). — Aetzend saure Flüssigkeit: Siedep.: …9—191°. Wird unter 0° fest. Spec. Gew. = 1,5216 bei 15° (MAUMENÉ). Das Ka…salz $KC_2HCl_2O_2$ krystallisirt aus Alkohol in Blättern (WALLACH). — AgA. Schwer lös…licher Niederschlag. Zerfällt beim Erwärmen in CO, CO_2, AgCl u. s. w. (MAUMENÉ).

Methylester $CH_3.C_2HCl_2O_2$. Siedep.: 142—144° (WALLACH, *A.* 173, 290).

Aethylester $C_2H_5.C_2HCl_2O_2$. *Darstellung.* Man fügt zu einer Lösung von 50 g Chloral…hydrat in absolutem Alkohol allmählich eine möglichst concentrirte Lösung von 16 g KOH. …ch beendeter Reaktion wird mit Wasser gefällt (WALLACH, *B.* 10, 1527). — Aequivalente …ngen Chloralcyanhydrat und trocknes Natriumacetat werden mit Alkohol gelinde erwärmt (WALLACH, *B.* 10, 2123). — Flüssig. Siedep.: 156° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,2821 …i 20° gegen Wasser von 4° (BRÜHL, *A.* 203, 22). — Geht beim Behandeln mit Silber …er Natrium in Maleïnsäureester $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$ über. Zerfällt beim Kochen mit alko…lischem Cyankalium in dichloressigsaures Kalium und dann in Essigsäure und Oxal…säure (CLAUS, *B.* 11, 496 und 1041).

Isobutylester $C_4H_9.C_2HCl_2O_2$. Siedep.: 182—184° (WALLACH).

Amid $C_2HCl_2O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und alkoholischen Ammoniak (…ETHER, *J.* 1864, 317); beim Schütteln einer concentrirten wässrigen Lösung von …loralcyanhydrat $C_2HCl_3O.CNH$ mit wässrigem Ammoniak (PINNER, FUCHS, *B.* 10, …). — Grofse rhombische Säulen; Schmelzp.: 96° (G.); 98° (P.; F.); Siedep.: 233—234° (745 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). — PCl_5 wirkt auf das Amid und bildet den …n krystallisirten, aber sehr unbeständigen Körper $CHCl_2.CCl.N.POCl_2$ (WALLACH, …184, 28).

Aethylamid $C_4H_7Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH(C_2H_5)$. Krystalle. Schmelzp.: 57°; Siedep.: 225—227°. Unlöslich in Wasser. Bei der Einwirkung von PCl_5 entstehen: 1) Das Chlorid $CHCl_2.CCl_2.N(C_2H_5).POCl_2$; Siedep.: 140—150°, und 2) das Imid…chlorid $CHCl_2.CCl:N(C_2H_5)$; Siedep.: 161—164° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 13, 517).

Nitril $CHCl_2.CN$. Flüssig. Siedep.: 112—113°; spec. Gew. = 1,374 bei 11,4° (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732).

Aldehyd $CHCl_2.CHO$ (PATERNÒ, *Z.* 1868, 667). *Bildung.* Bei der Destillation …n Dichloracetal mit Schwefelsäure. — *Darstellung.* Ein Volum Dichloracetal wird mit …Vol Vitriolöl, das vorher mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, aus dem Oelbade bei 140—145° …stillirt (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 29). — Flüssig. Siedep.: 88—90°. Bei Gegenwart von …e Salzsäure verwandelt er sich mit der Zeit in eine feste, amorphe, in Alkohol un…lösliche Masse, die auf 120° erhitzt, wieder in den flüssigen Dichloraldehyd übergeht. Im Gegensatz zu Monochloraldehyd oxydirt sich der Dichloraldehyd nicht an der Luft. …chende Salpetersäure führt ihn aber leicht in Dichloressigsäure über. — PCl_5 erzeugt …ylenchlorid $C_2H_2Cl_4 = CHCl_2.CHCl_2$ (Siedep.: 147°) (PATERNÒ, PISATI, *Z.* 1871, 385). Ist der Aldehyd stark salzsäurehaltig, so erhält man mit PCl_5 den Körper $C_4H_4Cl_6O = …H_4Cl_4O + PCl_5 - POCl_3$. Derselbe bildet ein bei 250° siedendes Oel, das durch alko…lisches Kali in die Verbindung $C_4H_2Cl_4O$ (Siedep.: 196°) übergeht. Letztere ver…bindet sich mit Brom zu krystallisirtem Bromid $C_4H_2Cl_4Br_4O$ (Schmelzp.: 60°) (PA…TERNÒ, *Z.* 1869, 293).

Paradichloraldehyd $(C_2H_2Cl_2O)_n$ bildet sich, wenn der gewöhnliche Dichloraldehyd …t concentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt. Er entsteht daher sofort aus Di…chloracetal, wenn das Gemenge desselben mit Schwefelsäure in der Kälte stehen bleibt. Man wascht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um (JACOBSEN, *B.* 8, 87). …Hexagonale Pyramiden. Schmelzp.: 129—130°; spec. Gew. = 1,69. Sublimirt bei 210—…220° unter Bildung von wenig gewöhnlichem Dichloraldehyd. Die totale Umwandlung des Letzteren erfolgt beim Erhitzen im Rohr auf 240—245°, oder mit conc. H_2SO_4 auf …—25°. Leicht löslich in heifsem Alkohol; spurenweise löslich in siedendem Wasser.

Trichloressigsäure $CCl_3.CO_2H$. *Bildung.* Aus Essigsäure und Chlorgas im Sonnen…lichte (DUMAS, *A.* 32, 101); bei der Oxydation des Chlorals mit rauchender Salpetersäure (KOLBE, *A.* 54, 183); beim Einwirken von Chlor, in der Sonne, auf unter Wasser befind…liches Perchloräthylen, $CCl_2:CCl_2 + 2H_2O + 2Cl = CCl_3.CO_2H + 3HCl$ (KOLBE). — *Darstellung.* Ein Thl. Chloralhydrat und 3 Thle. rauchende Salpetersäure bleiben 3—4 Tage …im Sonnenlichte stehen, bis sich keine rothen Dämpfe entwickeln. Dann wird destillirt (CLERMONT, *Z.* 1871, 349; JUDSON, *B.* 3, 782). Zu einer concentrirten Lösung von 2 Mol. …hydrat fügt man die Lösung von 1 Mol. Kaliumpermanganat, filtrirt vom Hyperoxyd ab, …setzt mit Phosphorsäure und destillirt (CLERMONT, *B.* 9, 191).

Zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche Rhomboëder. Schmelzp.: 52,3°; 195° (CLERMONT); spec. Gew. = 1,617 bei 46° (H_2O von 15° = 1) (DUMAS). amalgam und Wasser bilden Essigsäure (MELSENS). Zerfällt beim Kochen mit A oder Kali in CO_2 und Chloroform. $CCl_3CO_2H = CCl_3H + CO_2$. Aus Natrium und Trichloressigsäure entstehen NaCl, Na_2CO_3 und ameisensaures Natrium. essigester und Natriumalkoholat setzen sich erst in der Wärme um zu Orth säureester $CH(OC_2H_5)_3$, äthylkohlensaurem Natrium $Na(C_2H_5)CO_3$ und NaCl (K 1876, 521). Kaliumsulfit erzeugt das Kaliumsalz der Sulfochloressigsäure, CHC $CO_2K + 1^1/_2H_2O$ (RATHKE, *A.* 161, 166). — Die Salze der Trichloressigsäure si in Wasser leicht löslich. — Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes tı chloracetylchlorid $C_2Cl_3O.Cl$, freie Trichloressigsäure, Trichloressigsäureanhydrid, $COCl_2$, NaCl und wenig C_2Cl_6 auf (HENRY, *B.* 12, 1844).

Salze: DUMAS; CLERMONT, *J.* 1871, 550; 1872, 496; 1873, 535; JUDSON. $C_2Cl_3O_2 + 2H_2O$. Schuppen (D.). Schmelzp.: 80°. Wird bei 160° wasserfrei. Z stärkerem Erhitzen in NH_4Cl, $COCl_2$ und CO (MALAGUTI, *A.* 56, 287). — NH $C_2Cl_3O_2$. Oktaëdrische Krystalle (C.). — $Li\bar{A} + 2H_2O$. Zerfließliche Prismen (C.). $+ 3H_2O$ (C.). — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. (D.). Zerfällt beim Erhitzen mit Brom in CO_2 und Bromchloroform. $K.C_2Cl_3O_2 + Br_2 = CO_2 + CCl_3Br + KBr$. Mit Jo nur etwas Perchloräthan C_2Cl_6 (HOFF, *B.* 10, 678). — $K.C_2Cl_3O_2.C_2Cl_3O_2$. Oktaëdr $Mg\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Ca\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismatische Nadeln (C.). — $Sr\bar{A}_2 + 6H_2$ $Ba\bar{A}_2 + 6H_2O$. Breite Blättchen (C.). — $Zn\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen (C.). — $Hg_2.\bar{A}_2$ schlag; krystallisirt aus viel Wasser in kleinen Nadeln. — $Hg\bar{A}_2$. Prismatische Nadel $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Große rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkoh teristisches Salz (J.). — $Tl\bar{A}$. Prismatische Nadeln. — $Tl.C_2Cl_3O_2.C_2Cl_3O_2$ Oktaëde $Ni\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Cu\bar{A}_2 + 6H_2O$ (J.). — $Ag\bar{A}$. Kleine Körner oder Blättchen löslich in Wasser.

Der Perchloressigsäuremethylester $CCl_3.C_2Cl_3O_2$ ist identisch mit P ameisensäureäthylester $C_2Cl_5.CClO_2$ (s. S. 186).

Aethylester $C_2H_5.C_2Cl_3O_2$. Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,369 bei 15° (C 191, 58); 166° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,3826 bei 20° (gegen Wasser von 4°) *A.* 203, 22). — Zerfällt beim Erhitzen mit KCy und absolutem Alkohol in Chloroform (CLAUS). — Isomeres essigsaures Trichloräthyl $C_2H_2Cl_3.C_2H_3O_2$

Perchloressigsäureäthylester $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2$. *Darstellung.* Man leitet Chlor durch Essigäther, zuletzt in der Sonne, und bringt dann die Flüssigkeit in eine Chlor gefüllte Flasche und setzt diese der Sonne aus (LEBLANC, *A. ch.* [3] 10, 200). unzersetzt bei 245° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,79 bei 25°. Zersetzt feuchter Luft allmählich in HCl und Trichloressigsäure, mit Weingeist sofort in essigester und HCl. Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung von Trichlor Durch eine auf 400° erhitzte Röhre geleitet, zerfällt der Ester in Trichloracet $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2 = 2CCl_3.COCl$. Ebenso zum Theil beim Destilliren (MALAGUTI [3] 16, 57; CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 304).

Isobutylester $C_4H_9.C_2Cl_3O_2$. Siedep.: 187—189° (JUDSON).

Chlorid $C_2Cl_3O.Cl$. *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren von Aether, der Sonne: $(C_2H_5)_2O + 20Cl = C_2Cl_4O + C_2Cl_6 + 10HCl$ (REGNAULT; MA bei der Destillation von Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ (S. 139), oder von Perchlor Aus C_2Cl_4 und SO_3 bei 150°: $C_2Cl_4 + SO_3 = C_2Cl_4O + SO_2$ oder von C_2Cl_6 $C_2Cl_6 + 2SO_3 = C_2Cl_4O + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, *Z.* 1870, 380). — *Darstell* Trichloressigsäure und PCl_3 (GAL., *Bl.* 20, 11). Aus Chloracetyl und 3 Mol. PCl_5 Ueberleiten von Salzsäuregas über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und P_2 DERICI, *B.* 11, 1971). — Flüssig. Siedep.: 118° (cor.); spec. Gew. = 1,6291 = 1,6564 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 189). (Ausdehnungsc THORPE). Verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Alkalien wie Perchloressige

Bromid $CCl_3.COBr$. *Bildung.* Aus PBr_3 und Trichloressigsäure. — Siedep.: 143° (GAL., *J.* 1873, 536). Spec. Gew. = 1,900 bei 15° (HOFFERICHT [2] 20, 196).

Jodid $CCl_3.COJ$. *Bildung.* Aus PJ_3 und Trichloressigsäure. — Flüssi gegen 180° (GAL.).

Cyanid $CCl_3.CO.CN$. *Bildung.* Aus dem Bromid $CCl_3.COBr$ und Cyan 100° (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 196). — *Darstellung.* Man kocht äquivalen $CCl_3.COBr$ und $HgCy_2$ und fraktionirt das Produkt (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, Unangenehm riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 121—122° spec. Gew. = 1,559 bei 15°. Wird von Wasser heftig zersetzt in HCy und

[…]säure. Wird von concentrirter Kalilauge langsam unter Bildung von NH_3 und KCN […]setzt. Zerfällt mit HCl in NH_4Cl und Isotriglycerinsäure $C_6H_5Cl_3O_4$.

Polymeres Cyanid $(CCl_3.CO.CN)_x$. *Bildung.* Aus Trichloracetylbromid und Cyan[…]ber bei 150°, neben dem normalen Cyanid (HOFFERICHTER). Große quadratische […]feln des rhombischen Systems (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in […]kohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen […]it Wasser unter Entwickelung von Blausäure.

Anhydrid $(C_2Cl_3O)_2O$. Entsteht in kleiner Menge, neben dem Chlorid, bei anhal[…]dem Kochen von Trichloressigsäure mit PCl_5 (BUCKNEY, THOMSEN, *B.* 10, 698), oder […]rch abwechselndes Behandeln von Trichloressigsäure mit P_2O_5 und mit $C_2Cl_3O.Cl$ […]LERMONT, *Bl.* 30, 505). — Flüssig; Siedep.: 222—224°. Zieht mit großer Begierde […]asser an, dabei in Trichloressigsäure übergehend.

Amid $CCl_3.CONH_2$. *Bildung.* Aus Perchlorameisensäureäthylester, Perchloressig[…]ester oder Perchloräther und Ammoniak (MALAGUTI, *A.* 56, 286; CLOËZ, *A.* 60, […]). — *Darstellung.* Aus Trichloressigester und NH_3. — Krystallisirt aus kochendem […]asser in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 135—136°; Siedep.: 238—239°. Leicht löslich […] Weingeist, noch leichter in Aether, sehr wenig in Wasser.

Bei Gegenwart von wenig Wasser und an der Sonne wirkt Chlor auf Trichloracetamid […] und erzeugt das gechlorte Amid $CCl_3.CONHCl$. Dasselbe bildet zum Theil unzer[…] siedende Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. […]basische Säure. Löst sich unzersetzt in kalten Alkalien, damit krystallisirte Salze […]end. Beim Kochen mit Aetzkali zerfällt es: $CCl_3.CO.NHCl + 7KHO = 4KCl + […]CO_3 + KCHO_2 + NH_3 + 2H_2O$ (CLOËZ).

Trichloracetamid und PCl_5 bilden den Körper $C_2Cl_6NPO = CCl_3.CCl:N.POCl_2$. […]ttrige Krystallmasse; Schmelzp.: 78—81°; Siedep.: 255—259°. Sehr unbeständig […]ALLACH, *A.* 184, 25).

Phosphid $CCl_3.CO.PH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und PH_3 (CLOËZ, *A. ch.* […] 17, 3[…]0). Krystallschuppen, unlöslich in Wasser, wenig in Weingeist oder Aether.

Aethylamid $C_4H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.NH(C_2H_5)$. Große Tafeln. Schmelzp.: 74°; […]dep.: 229—230°. — Liefert beim Behandeln mit PCl_5 das flüssige Imidchlorid […] $CCl:N.C_2H_5$), welches mit Wasser wieder Trichloracetäthylamid regenerirt (WALLACH, […]MENSKI, *B.* 23, 517).

Nitril $CCl_3.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732; […]ch Chloriren von Acetonitril bei Gegenwart von Jod (BECKURTS, *B.* 9, 1594). — […]ssig: Siedep.: 83—84°; spec. Gew. = 1,439 bei 12,2° (BISSCH.).

Aldehyd (Chloral) $CCl_3.CHO$. *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren von abso[…] Alkohol (LIEBIG, *A.* 1, 189); bei der Destillation von Stärke (oder Zucker) mit […]nstein und Salzsäure (STÄDELER, *A.* 61, 101); beim Chloriren von wässrigem Al[…]hyd, erst in der Kälte und dann beim Erwärmen (PINNER, *B.* 4, 256; WÜRTZ, VOGT, […] 1871, 679). Durch Erhitzen von Trichloracetal mit Schwefelsäure auf 150° (PATERNÒ, […] 1[…], 2[…]). Aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ durch Destilliren mit conc. H_2SO_4 […] Erhitzen mit Wasser auf 100° im Rohr (WÜRTZ, VOGT). — *Darstellung.* Man leitet […] durch absoluten Alkohol, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen, zuletzt bis zum […]. Das erhaltene Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$ (PERSONNE, *Z.* 1870, 172 und 351) […] mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure geschüttelt, das freie Chloral abgehoben und […] CaO rektificirt. Durch Zusetzen von Wasser führt man es in Chloralhydrat über, das […], Ligroin, $CHCl_3$, Terpentinöl, FLÜCKIGER, *Z.* 1870, 432 umkrystallisirt wird. Als […]produkte erhält man bei der Chloralbereitung Chlorathyliden $CH_3.CHCl_2$, Aethylenchlorid […] CH_2Cl und gechlortes Aethylenchlorid $C_2H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°; KRAMER, *B.* 3, 257), […] sich in den Vorlagen condensiren.

Die Bildung des Chlorals aus Alkohol erklärt sich durch eine zunächst oxydirende […]kung des Chlors auf Alkohol. Der entstehende Aldehyd vereinigt sich im Momente […] Freiwerdens mit Alkohol zu Acetal, und Letzteres wird dann zu Trichloracetal chlo[…]. Die freie Salzsäure spaltet endlich das Trichloracetal in C_2H_5Cl und Chloralalkoholat […]ERS, *B.* 3, 910). I. $CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl$. II. $CH_3.CHO […] H.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$. III. $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 6Cl = CCl_3 […] H_5)_2 + 3HCl$. IV. $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_2H_5Cl + CCl_3.CH.OH […] C_2H_5$. — Nach WÜRTZ und VOGT bildet der Aldehyd mit Alkohol und HCl zunächst […]chloräther. $CH_3.CHO + HCl + C_2H_5OH = CH_3.CHCl.OC_2H_5 + H_2O$. Dieser […] durch Chloriren in Tetrachloräther über $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$, welcher durch Alkohol […] Trichloracetal übergeführt wird, mit Wasser aber in Chloral und C_2H_5Cl zerfällt.

Quantitative Bestimmung des Chlorals. Etwa 5 g Chloralhydrat werde Wasser gelöst, überschüssiges (etwa 35 ccm) Normalnatron (40 g NaOH im Liter) zugeg und der Ueberschuss des freien Natrons mit Normalsäure titrirt (165,5 g Chloralh neutralisiren 1000 ccm Normalnatron: $C_2Cl_3HO + NaHO = CHNaO_2 + CHCl_3 +$ H Ist das Chloral salzsäurehaltig, so wird seine Lösung zuvor mit $CaCO_3$ geschü (V. MEYER, HAFFTER, *B.* 6, 600).

Das freie Chloral ist eine bei 97,2° (corr.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1, bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 191); = 1,52813 bei 9,4°. (Ausdehn coëfficient: THORPE). Siedep.: 96—97° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,5121 bei 20° (g Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 11). — Leicht löslich in Wasser.

Concentrirte wässrige Alkalien spalten das Chloral schon in der Kälte in Cl form und ameisensaures Alkali. Alkoholisches Kali bildet $CHCl_3$ und Ameisensäur (KEKULÉ, *A.* 119, 188). (Darstellung von reinem Chloroform.) Durch Zink und Salz wird Chloral in Aldehyd übergeführt (PERSONNE, *A.* 157, 113); rauchende Salpeter oxydirt zu Trichloressigsäure (KOLBE). Chloral fällt nicht die Silberlösung; beim E men mit ammoniakalischer Silberlösung wird aber Silber mit Spiegelbildung re (STÄDELER, *A.* 106, 253). — Chlor ist selbst in der Sonne ohne Wirkung auf Ch Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entstehen $CCl_3.COBr$, CCl_3Br, CO und HBr (O LORO, *B.* 7, 1461). PCl_5 erzeugt Pentachloräthan C_2HCl_5 (PATERNÒ, *A.* 151, 117); P bildet $C_2HCl_3Br_2$ (PATERNÒ, *J.* 1871, 512). P_2S_5 entzieht dem Chloral Wasser hinterlässt Trichloräthylen C_2HCl_3 (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 81). — Rauc Schwefelsäure verbindet sich in der Kälte mit Chloral; beim Erwärmen entsteht Chl — Jodkalium wirkt auf Chloral, bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung von Jo Chloroform ein. Beim Erhitzen von Chloral mit Jodsäure und Wasser auf 100° ent CO_2, $CHCl_3$, JCl_3 und Jod (AMATO, *J.* 1875, 473).

Metachloral. Bei spurenweiser Gegenwart von Beimengungen geht das C allmählich in amorphes, in Wasser unlösliches Metachloral über. Schneller erfolgt di wandlung durch Stehenlassen mit 6 Thln. Vitriolöl. Dasselbe verhält sich gegen Al und concentrirter Salpetersäure wie Chloral. Durch Destillation bei 180° geht es in gewöhnliches Chloral über (KOLBE, *A.* 54, 183). — Wasserfreies Trimethylamin lebhaft polymerisirend auf Chloral ein. Es entstehen offenbar mehrere polymere, Chlorale. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Aetheralkohol liefert das P gewöhnliches Chloralalkoholat (MEYER, DULK, *A.* 171, 76).

Chloralhydrat $C_2HCl_3O + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$. Chloral verbindet sich Wärmeentwickelung mit Wasser. Das Hydrat bildet monokline (GROTH, *B.* 5 Tafeln. Schmelzp.: 57° (MEYER, DULK, *A.* 171, 75); Siedep.: 97,5° (i. D.); spec. G 1,5745 bei 66° (H_2O von 4° = 1, JUNGFLEISCH u. a., *Z.* 1870, 352); = 1,901 l wöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, *B.* 12, 252); 1,818 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). I dichte = 2,76, entsprechend 4 Vol., d. h. es tritt eine völlige Spaltung in Chlor Wasser ein. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 45 Thln. CS_2 bei 1 und in 4—5 Thln. siedendem CS_2 (FLÜCKIGER). Durch Schütteln mit conc. geht es sofort in wasserfreies Chloral über.

Bei raschem Verdunsten einer Lösung von wasserfreiem Chloral in Eisessig Schwefelsäure entsteht ein isomeres Chloralhydrat, das bei 80° schmilzt, sic gewöhnlichen sehr ähnlich verhält und offenbar in Letzteres überzugehen vermag. langsamen Verdunsten der essigsauren Lösung krystallisirt das gewöhnliche Chloral (MEYER, DULK, *A.* 171, 74).

Chloralhydrat verhält sich den Reagentien gegenüber wie wasserfreies Chloral. Erhitzen mit 5 Thln. concentrirtem Glycerin destilliren $CHCl_3$, Ameisensäure und formiat (BYASSON, *J.* 1872, 441). Mit Silberoxyd auf 34° erwärmt, entsteht D essigsäure (MAUMENÉ, *Z.* 1866, 96): $C_2HCl_3O + H_2O = HCl + C_2H_2Cl_2O_2$. Ebens Cyankaliumlösung (WALLACH).

Chloralhydrat, in Dosen von 1,5—5 g innerlich eingenommen, bewirkt Schl Anästhesie (LIEBREICH, *B.* 2, 269); es tritt hierbei im Harn Urochloralsäure C_8H auf (MERING, MUSCULUS). Chloralhydrat besitzt antiseptische Eigenschaften: eine minlösung wird durch $^1/_2$% Chloralhydrat lange vor Fäulniss geschützt (JACOBS 1872, 441). Ebenso verhalten sich Blut und Fleisch, indem Chloralhydrat mit d buminaten nicht faulende Verbindungen eingeht (PERSONNE, *J.* 1874, 507).

Chloralsulfhydrat $2C_2HCl_3O.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S i ätherische Lösung von wasserfreiem Chloral (HAGEMANN, *B.* 5, 154), oder in eine rige Lösung von Chloralhydrat (WYSS, *B.* 7, 211). — Mercaptanartig riechende Kr schuppen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether oder Alkohol, schwerer in C form, daraus in Rhomboëdern krystallisirend. Schmilzt bei 127—128° unter Zers

…arro, OGLIALORO, *B.* 7, 80). PCl_5 erzeugt C_2HCl_5. — Chloracetyl wirkt substituirend: … erhält das Acetylderivat $C_4H_2Cl_6(C_2H_3O)_2SO_2$, welches aus Alkohol in Prismen …tallisirt und bei 78° schmilzt (WYSS). — Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. …alhydrat in 3—4 Thln. Wasser mit einer ungenügenden Menge Kaliumsulfhydrat… wird Schwefel gefällt, und aus dem Filtrat krystallisirt nach einigen Stehen der …per $C_4H_7Cl_3O_2S$ = $CCl_3.CH(OH).S.CH(OH).CH_3$. Derselbe krystallisirt aus Alko… …worin er leicht löslich ist, in Rhomboëdern; Schmelzp.: 96—97°. Löst sich in Wasser … Zersetzung (MICHAEL, *B.* 9, 1267).

Chloral verbindet sich nicht nur mit Weingeist (PERSONNE), sondern auch mit homo… Alkoholen (JACOBSEN, *A.* 157, 243), Glykol und Glycerin (HENRY, *B.* 7, 762), aber … mit aromatischen Alkoholen (J.).

Chloralmethylalkoholat $C_2HCl_3O.CH_4O$ = $CCl_3.CH(OH)OCH_3$. — Schmelzp.: … Siedep.: 106° (J.); = 98° (MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

Chloraläthylalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$. Schmelzp.: 56° (J.), 46° (LIEBEN, *B.* 3, … Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,143 bei 40° im flüssigen Zustande (M., M.); …296 bei 66° (H_2O von 4° = 1, JUNGFLEISCH, *Z.* 1870, 352). Löst sich leicht aber …am im Wasser (Unterschied von Chloralhydrat). Wird aus der wässrigen Lösung … $CaCl_2$ abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure spaltet in Chloral und Alkohol. …fdichte = 3,49 bei 198° (statt 6,68), es tritt demnach völliges Zerfallen ein (LIEBEN).

Chloralmercaptan $C_2HCl_3O.C_2H_6S$. Krystalle (M., M.).

Chloralisoamylalkoholat $C_2HCl_3O.C_5H_{12}O$. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 145—147° (J.); … Gew. = 1,2340 bei 25° (im flüssigen Zustande, M., M.).

Chloralcetylalkoholat $C_2HCl_3O.C_{16}H_{34}O$. Mikroskopische Nadeln (J.).

Chloralchloräthyl $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$. Entsteht durch Behandeln von Chloralalko… mit PCl_5 (HENRY) und ist identisch mit Tetrachloräther. (Siehe S. 139.)

Chloralessigäther $CCl_3.CH{OC_2H_5 \atop OC_2H_3O}$ (MEYER, DULK, *A.* 171, 69). *Bildung.* Aus …alkoholat und Chloracetyl. — Flüssig; Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,327 bei 11°. …lt sich gegen alkoholisches Kali und Cyankalium wie Chloral (BUSCH, *B.* 11, 447).

Chloralchloracetyl $C_4H_4Cl_4O_2$ = $CCl_3.CHCl.OC_2H_3O$ (MEYER, DULK). *Bildung.* …wasserfreiem Chloral oder Chloralhydrat und Chloracetyl. — Flüssig; Siedep.: 185°, 189° (HÜBNER, *Z.* 1870, 345); spec. Gew. = 1,4761 bei 17°. Geht durch Zink und …säure in ein Derivat des Monochloraldehyds $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_3O$ über. (S. 260.)

Essigsäurechloral $CCl_3.CH(OC_2H_3O)_2$ (MEYER, DULK). *Bildung.* Wasserfreies …al und Essigsäureanhydrid werden auf 150° erhitzt. — Flüssig, unlöslich in Wasser. …: 221—222°; spec. Gew. = 1,422 bei 11°. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zer…d ein.

Chloralammoniak $CCl_3CHO.NH_3$. *Darstellung.* Ammoniakgas wird in eine Lösung …wasserfreiem Chloral in Chloroform geleitet (R. SCHIFF, *B.* 10, 167). — Kleine Nadeln; …elzp.: 62—64°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, heifses Wasser zersetzt es in Chloro…m und ameisensaures Ammoniak (PERSONNE, *A.* 157, 114). — Beim Kochen von Chloral…t mit Ammoniumacetat entsteht Chloralimid $C_2H_2Cl_3N$ = $CCl_3.CH:NH$ (PINNER, …, *B.* 10, 1068). — Eine wässrige Chloralhydratlösung mit Schwefelammonium …t, lässt auf Zusatz von Säure ein hellbraunes Pulver fallen $C_{12}H_{24}S_{13}N_4O_6$ = …$Cl.H_2O$ + $16(NH_4)_2S$ + $2H_2S$ − $27NH_4Cl$ + NH_3 + $5S$ + $12H_2O$. Dasselbe …ch sehr wenig in Wasser, leicht in Alkalien. Spec. Gew. = 1,62 (DAVY, *J.* 1875, … — Chloral vereinigt sich mit wasserfreiem Aethylamin. Die Verbindung zerfällt …r Destillation in Chloroform und Aethylformamid (S. 219) $CCl_3.CHO$ + $C_2H_5.NH_2$ …$_3H$ + $N(C_2H_5)(CHO)H$. — Chloral verbindet sich mit Säureamiden (JACOBSEN, …, 245). Die Verbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber Alkalien leicht zerlegt.

Chloralacetamid $CCl_3.CH(OH).N(C_2H_3O)H$. *Bildung.* Aus Acetamid und wasser… Chloral; aus Chloralammoniak und Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, …108). — Krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 156°. Löst …chlich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in … Zerfällt beim Destilliren in seine Componenten (WALLACH, *B.* 5, 255). Beim …n mit Chloracetyl auf 120° entsteht Chloraldiacetamid $CCl_3.CH(OC_2H_3O)$. …O)H. Prismen; Schmelzp.: 117—118°; zerfällt mit warmem Wasser in Essigsäure …loralacetamid (SCHIFF). — Eine andere Verbindung von Chloral und Acetamid: …oräthylidendiacetamid — $CCl_3.CH[N(C_2H_3O)H]_2$, entsteht beim Erhitzen von … mit Acetonitril CCl_3CHO + $2CH_3.CN$ + H_2O = $C_6H_9Cl_3N_2O_2$ (HÜBNER, *Z.* 1871,

712 und *B.* 6, 109; HEPP, *B.* 10, 1651). Dieselbe bildet in Wasser und Alkohol s lösliche Krystalle. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen vorher zu schmelzen.

Schwefelsäure-Chloral. Chloral verbindet sich in der Kälte mit rauchender Sch säure (GRABOWSKI, *B.* 6, 225). Mischt man 1 Thl. Chloral mit 4—6 Thln. rauch Schwefelsäure, so bildet sich (*B.* 6, 1070) der Körper $C_8H_{14}Cl_{12}S_2O_{15} = C_8H_6Cl_{12}$ $4H_2O = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + 4H_2O$. Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasse krystallisirt den Rückstand aus Aether um, so erhält man die beständige Verbin $C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16} = 5C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4$. Dieselbe krystallisirt unveränder warmem Alkohol, schmilzt bei 70° unter Zersetzung und entsteht auch aus Chlora Schwefelsäureanhydrid. Sie löst sich nicht in Wasser, zieht aber an der Luft Was und geht in eine weiche Masse über, welche, möglichst kalt mit Chloracetyl beha den Körper $C_8H_{12}Cl_{12}S_3O_{17}$ ($= 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O$) in bei 92° sc zenden Nadeln hinterlässt.

Eine Mischung von Chloral mit dem gleichen Volumen stark rauchender Sch säure erstarrt sogleich zu grofsen Krystallen der Verbindung $C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11} = 4C_2I$ $+ H_2S_2O_7$. Dieselbe wird von kaltem Wasser nicht verändert; durch Alkohol wi in Schwefelsäure und Chloralalkoholat gespalten. — Wird das Gemenge von Chlora rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Chloralid (siehe Trichlormilchs

Chloral verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten (STÄDELER, *A.* 106, 253). in Blättchen krystallisirende Verbindung $C_2HCl_3O.KHSO_3$ entsteht sogar bei Anwe von neutralem Kaliumsulfit (RATHKE, *A.* 161, 154). Erwärmt man aber Chlorall mit Kaliumsulfitlösung auf 80°, so krystallisirt zunächst das Salz $CH(SO_3K)_2.CI$ $KHSO_3 + H_2O$, und aus der Mutterlauge erhält man $C_6H_{22}Cl_3S_7O_{31}K_7 = [CCl(SO_3K)_2$ $+ KHSO_3] + 2[CHCl(SO_3K).COH + KHSO_3] + 7H_2O$ (RATHKE).

Blausäure-Chloral (Nitril der Trichlormilchsäure) $C_3H_2Cl_3NO = CCl_3.CH$ CN. *Bildung.* Aus Chloral und wasserfreier Blausäure bei 120° (HAGEMANN, 151). — *Darstellung.* Man digerirt Chloral mit starker Blausäure am Kühler (P BISCHOFF, *A.* 179, 77). — Krystallisirt aus CS_2 (oder Wasser) in dünnen, rhomb Tafeln. Schmelzp.: 61°; siedet nicht unzersetzt bei 215—220° (PINNER, FUCHS, 1059). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Alkalien zersetzen den Kör $CHCl_3$, CNH und Ameisensäure. Concentrirte Salzsäure erzeugt Trichlormilch Silbernitrat giebt erst beim Erwärmen einen Niederschlag von AgCy. Mit Amm entsteht Dichloracetamid.

$3C_2HCl_3O.CNH$ (CECH, *B.* 9, 1020). *Bildung.* Man vermischt eine ges wässrige Chloralhydratlösung mit wenig einer concentrirten Cyankaliumlösung. E auch, wenn man festes Chloralhydrat zu unter Benzol befindlichem Cyankalium (WALLACH, *A.* 173, 297). — Krystallisirt aus Benzol oder Aether in Prismen. Schm 123°. Unlöslich in Wasser; wird beim Kochen damit nicht verändert. Mit Alkoh steht bei 180° Dichloressigsäureester. Ebenso wirkt, und noch leichter, ein Gemeng KHO und absolutem Alkohol. Sublimirt zum Theil unzersetzt, zerfällt bei der D tion in Chloral und Chloralid. Concentrirte Säuren spalten Chloral ab.

Chloral-Cyanacetyl $C_2HCl_3O.C_2H_3O.CN$ (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1059). *Bil* Beim Kochen von Blausäurechloral mit ²/₃ Thl. Essigsäureanhydrid. — Grofse rhomboë Krystalle. Schmelzp.: 31°; siedet unzersetzt bei 208°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Concentrirte Kalilauge spaltet in der Kälte sehr langsam in säure, HCy und Chloral. Durch conc. H_2SO_4 wird es in der Kälte in das Am Acetyltrichlormilchsäure übergeführt. NH_3 erzeugt Dichloracetamid. Bei der Einw von Ammoniumacetat auf eine alkoholische Lösung des Cyanids entsteht D essigester neben wenig Dichloracetamid.

Cyansäure-Chloral $2C_2HCl_3O.CNOH$ (BISCHOFF, *B.* 5, 86). *Bildung.* Beim Ei von Cyansäuredampf in Chloral. Die Masse wird mit mäfsig starker Salzsäure ausg und der Rückstand aus Aether krystallisirt. — Mikroskopische Prismen, schmilzt b bis 170° unter theilweiser Zersetzung; spaltet sich vollkommen bei 200°. Unlösl Wasser und Salzsäure, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, noch leichter in Aether. fällt beim Kochen mit Kali in NH_3, CO_2, $CHCl_3$ und Ameisensäure.

Mischt man nicht zu concentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumcy so scheiden sich, unter Kohlensäureentwickelung, Krystallflitter $C_4H_2Cl_2N_2O$ Diese sind in Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich. Sie lösen sich in Al und werden daraus durch Säuren gefällt; zersetzen sich bei 200°, ohne zu sch (WALLACH, *B.* 8, 1327). Beim Erhitzen des Körpers $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ mit verdünnter säure werden unter Aufschäumen Krystallblättchen $C_4H_3Cl_2NO_4$ gefällt, währe

in Lösung bleibt. Die Blättchen sublimiren zum Theil unzersetzt in rhombischen ı; sie lösen sich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 154° (CECH, *B.* 9, 1255).

lausäure-Cyansäurechloral $C_4H_3Cl_3N_2O_2 = C_2HCl_3O.CNH.CNHO$ (CECH, *B.* 8, 9, 1253). *Bildung.* Aus Blausäurechloral und Kaliumcyanatlösung. — *Dar-* ıg. Man gießt Kaliumcyanatlösung in eine verdünnte Mischung von Chloralhydrat und liumlösung. — Krystallnadeln, in kaltem Wasser schwer löslich; heißes Wasser be- Zersetzung und Abscheidung von HCy und Ameisensäure. Schmelzp.: 80°; subli- eilweise unzersetzt bei 100°. Verdünnte Säuren wirken langsam ein. Mit wässriger liumlösung in Berührung, geht der Körper in die Verbindung $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ oben) über. Aethylamin wirkt lebhaft ein und bildet $C_4H_7Cl_2NO = CCl_2(N.$ $_5$CHO. Dieser Körper entsteht auch aus Chloraläthylamin und KCy. Er krys- aus Alkohol oder Aether in gelben Körnern, schmilzt bei 45° und ist sublimirbar. O, Säuren oder Alkalien gekocht, wird er zerlegt (CECH, *B.* 10, 880).

rpropionsäuren.

Monochlorpropionsäure $C_3H_5ClO_2 = CH_3.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid Säure entsteht aus PCl_5 und Calciumlaktat (WÜRTZ, *A.* 107, 192). Bequemer ge- man das Chlorid durch Uebergießen von PCl_5 mit möglichst entwässerter Milch- BRÜHL, *B.* 9, 35). — Die freie Chlorpropionsäure, aus dem Chlorid mit Wasser be- ist eine in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Siedep.: 186°; ew. = 1,28 bei 0° (BUCHANAN, *A.* 148, 169). Das Silbersalz ist weit leichter in löslich, als Silberpropionat. Zink und Salzsäure führen die Säure in Propion- iber (ULRICH, *A.* 109, 268).

ethylester $CH_3.C_3H_4ClO_2$. Siedep.: 132,5°; spec. Gew. = 1,0750 bei 4° (KAHL- *B.* 12, 344).

thylester $C_2H_5.C_3H_4ClO_2$. Siedep.: 146° (OTTO, BECKURTS); spec. Gew. = 1,097 (WÜRTZ); Siedep.: 146—147° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,0869 bei 20° (gegen von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 24). — Liefert bei der Einwirkung von alkoholhaltigem alkoholat Aethylmilchsäureester $C_3H_4(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$; beim Behandeln mit alko- m Natriumalhoholat entsteht daneben etwas Homoitakonsäureester $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$.

nid $C_3H_4ClO.NH_2$. *Bildung.* Durch Schütteln des Aethylesters mit concentrir- sserigen Ammoniak (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1592). — Schüppchen, im Wasser und ist leicht löslich. Schmelzp.: 80°.

tril $CH_3.CHCl.CN$ (OTTO, BECKURTS). *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5. — gen zu Thränen reizende Flüssigkeit, siedet unter geringer Zersetzung bei 121 °.

Chlorpropionsäure $CH_2Cl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid der Säure ent- urch Vereinigen von C_2H_4 mit $COCl_2$ (LIPPMANN, *A.* 129, 81). — β-Chlorpropion- ntsteht durch Vereinigung von Akrylsäure $C_3H_4O_2$ mit Salzsäure (LINNEMANN, 95). — Durch Kochen von β-Jodpropionsäure mit Chlorwasser (RICHTER, *Z.* 1868, i der Oxydation von salzsaurem Akroleïn (KRESTOWNIKOW, *Ж.* 11, 248). — Schmilzt 5—41° (K.); bei 58° (R.). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei stillation zum Theil in HCl und Akrylsäure (K.).

dehyd $CH_2Cl.CH_2.CHO$ (salzsaures Akroleïn) (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 3). ıg. Trocknes Salzsäuregas wird in wasserfreies Akroleïn geleitet. — Nadeln. zp.: 34,5—35,5° (KRESTOWNIKOW). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. bei der Destillation in HCl und Akroleïn. Wird durch verdünnte Alkalien nicht ffen; beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Metakroleïn. Wird von Sal- ure (spec. Gew. = 1,4) zu β-Chlorpropionsäure oxydirt (KRESTOWNIKOW). Beim en mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_3H_5Cl_3 = CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$ (GEUTHER, *Z.* 1865, Bei 4—5stündigem Kochen mit Natriumalkoholat (1 Thl. Na auf 9 Thle. ab- Alkohol) wird NaCl abgeschieden. Destillirt man den Alkohol ab, versetzt den und mit Wasser, so wird ein Oel gefällt, das aus 3 Körpern besteht, während in ssrigen Lösung zwei Säuren gelöst bleiben. Bei der Destillation des Oeles ser geht erst Metakroleïn und dann Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2$ über. bleibt Metakroleïnalkoholat $C_{11}H_{18}O_4 (= 3C_3H_5ClO + 3C_2H_5ONa - 3NaCl$ $_2$OH). Letzteres ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser und Alkalien, slich in Alkohol und Aether. Beim Destilliren zerfällt es in Metakroleïn und inalkoholat. $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_8O_2 + C_5H_{10}O_2$. — Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2$:CH.CH(OH)OC$_2$H$_5$ (oder = $CH_2.CH(OC_2H_5).CHO$ — ?) siedet nicht ohne Zer- bei 130°. Spec. Gew. = 0,936 bei 4°. In Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Aus der wässrigen Lösung des Einwirkungsproduktes von **Natriumalkoholat** β-Chlorpropionsäurealdehyd fällt Salzsäure Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ **(siehe Akrol** Das Filtrat mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdampft, **giebt an Alkohol** amorphes, braunes Salz ab $C_9H_{13}NaO_4$, aus welchem verdünnte **Schwefelsäure eine δ** mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure abscheidet (TAUBERT, *J.* 1876, 479).

2. **α-Dichlorpropionsäure** $CH_3.CCl_2.CO_2H$. Das Nitril der Säure **entsteht durch C**riren von Propionitril (OTTO, *A.* 132, 181). Das Chlorid entsteht aus **Brenztrauben**- und PCl_5 (KLIMENKO, *B.* 3, 465, vergl. BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 386). — *Darstell.* 1 Thl. α-Dichlorpropionitril wird mit 2—3 Thln. einer Mischung aus gleichen **Volumen Sch**säure und Wasser, am Kühler, auf 120° erwärmt (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1877).

In Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, unlöslich in concentrirter **Salzsäure. Sie** 185—190°. Erstarrt in der Kälte. Zink und Salzsäure führen die Säure in **Propion** über. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Das **Silbersalz zerfällt** glatt in AgCl und α-Chlorakrylsäure $C_3H_3ClO_2$. Beim Kochen der Säure **mit mehr S**oxyd (oder Ag_2CO_3) wird Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ gebildet **und bei überschüs**Silberoxyd entstehen Essigsäure und CO_2 (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 264, 2038; **vergl.** KLIMENKO, *B.* 7, 1405). Auch beim Kochen der Säure mit **Baryt oder Erhitzen der** mit Wasser auf 120—150° wird Brenztraubensäure gebildet.

Salze: BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878. — $NH_4.C_3H_3Cl_2O_2$. **Dünne Blättchen.** — 6H_2O. Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 60—70°. — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. **Ziemlich be**Nadeln. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich **rasch beim Kochen mit ab**Alkohol. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 80°.

Methylester $CH_3.C_3H_3Cl_2O_2$. Siedep.: 144—146° (BECKURTS, OTTO).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3Cl_2O_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid **und Alkohol (KLIM**ENKO, *B.* 3, 465); durch Sättigen eines Gemenges der Säure und Alkohol mit HCl (**BECKURTS, O**TTO); aus dem Nitril mit Alkohol und HCl. — Siedep.: 156—157° (B., O.); 160° **(K.); spec.** Gew. = 1,2493 bei 0°. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entstehen **Brenztraubensäu**re und Brenztraubensäureester (KLIMENKO, *B.* 5, 477).

Isobutylester $C_4H_9.C_3H_3Cl_2O_2$. Siedep.: 183—185° (B., O.).

Chlorid $C_3H_3Cl_2O.Cl$. *Bildung.* Aus 3 Mol. Dichlorpropionsäure und 2 **Mol** (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Siedep.: 105—115°.

Amid $C_3H_3Cl_2O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und verdünntem **Ammoni**ak bei gewöhnlicher Temperatur (KLIMENKO). — Aus dem Chlorid und NH_3 (**BECKURTS, O**TTO). Krystallisirt aus schwachem Weingeist in rechtwinkligen Blättern. In Alkohol **sehr** löslich, schwerer in Wasser. Schmelzp.: 116°. — $2(C_3H_3Cl_2O.NH_2).HgO$, **kleine N** (OTTO, *A.* 132, 184).

Nitril $CH_3.CCl_2.CN$. *Bildung.* Beim Chloriren von Propionitril **entsteht** das Dichlorpropionitril in zwei isomeren Formen (OTTO, *A.* 116, 195; 132, 181). bei Gegenwart von Jod oder Molybdänchlorid geht die Chlorirung weiter. **Bei der** lation geht flüssiges Dichlorpropionitril über, im Rückstande bleibt das feste.

Das flüssige Dichlorpropionitril siedet bei 105° (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, spec. Gew. = 1,431 bei 15°. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und **Schwefelsäure** es Dichlorpropionsäureester; mit wässriger Schwefelsäure freie **Dichlorpropionsäure.** Kochen mit Na oder K geht es zum Theil in das feste Nitril über (BECKURTS, *B.* 10, 2040).

Das feste Dichlorpropionitril $(C_3H_3Cl_2N)x$ entsteht in um so **größerer M**enge, je niedriger die Temperatur beim Chloriren war. Es krystallisirt aus **Alkohol in** bischen Tafeln oder Säulen. Schmelzp.: 74,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in 7,17 absolutem Alkohol bei 26°. Zersetzt sich beim Erhitzen, kann aber mit **Wasserdä**mpfen verflüchtigt werden. Beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure geht es in **α-Dichl**orpropionsäure über; mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht Dichlorpropionsäureester (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 263).

αβ-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Aus **Glycerinsäur**e und PCl_5 (WERIGO, OKULITSCH, *A.* 167, 49; vergl. WICHELHAUS, *A.* 135, 253; 143, 1) der Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl.CHCl.CH_2(OH)$ (HENRY, *B.* 7, 414; WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1500). Aus β-Chlorakrylsäure $CHCl:CH.CO_2H$ und HCl **bei** Bei anhaltendem Erhitzen von Glycerinsäure mit gesättigter Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). — *Darstellung.* 1 Mol. Glycerinsäure wird mit 3 **Mol.** PCl_5 zusammengebracht, das gebildete $POCl_3$ abdestillirt, der Rückstand 1 Stunde lang **auf** 125° erhitzt, dann mit absolutem Alkohol zerlegt. Es resultirt β-Dichlorpropionsäureester (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 167). — β-Dichlorpropionsäure bildet kleine Nadeln, Schmelzp.: 50°. **Siedet**

setzt bei 210° (H.). Wird durch Basen leicht in HCl und β-Chlorakrylsäure ge-
lten. — $Pb(C_3H_3Cl_2O_2)_2.2Pb(OH)_2$ (WERIGO, OKULITSCH).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3Cl_2O_2$. Siedet bei 183—184° (WERIGO, MELIKOW). Spec. Gew. = 1,2461 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 25). Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alkohol, $BaCl_2$ und β-monochlorakrylsaures Baryum. Cyankalium wirkt auf alkoholische Lösung des Esters leicht ein. Kocht man das Produkt mit Aetzkali, resultiren Fumarsäure $C_4H_4O_4$ und inaktive Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ (WERIGO, TANA-. A. 174, 367).

Aldehyd $CH_2Cl.CHCl.CHO$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Chlor (ARONSTEIN, A. 3, 190). — Dickes, nicht flüchtiges Oel; geht mit Wasser in Berührung in einen Körper über. Verbindet sich direkt mit absolutem Alkohol zu $C_3H_4Cl_2O.C_2H_6O$ (Sdp.: 150—155°).

Trichlorpropionsäure (?) (Chlorsuccsäure) $CH_2Cl.CCl_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Perchlorbernsteinsäureester mit concentrirter Kalilauge (MALAGUTI, A. ch. 3, 67, 72 u. 82). — Krystalle. Schmelzp.: 60°. — $Ag.C_3H_2Cl_3O_2$. Nadeln.

Chlorbuttersäuren.

Derivate der normalen Buttersäure. 1. **α-Monochlorbuttersäure** $CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$ (MARKOWNIKOW, A. 153, 241. *Darstellung.* Aus dem Chlorid mit Wasser. — Flüssigkeit, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6ClO_2$. Siedep.: 156—160°; spec. Gew. = 1,063 bei 17,5°.

Chlorid $C_4H_6ClO.Cl$. Entsteht beim Durchleiten von Chlor in mit Jod versetztes Butyrylchlorid. — Siedep.: 129—132°. Spec. Gew. = 1,257 bei 17°.

β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (KARETNIKOW, Ж. 11. 252); —2stündigem Erwärmen von Cyanallyl $C_3H_5.CN$ mit rauchender Salzsäure auf 50 ° (PINNER, B. 12, 2056). — Die Säure zerfällt beim Kochen mit Baryt in HCl und säure.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6ClO_2$. Flüssig. Siedep.: 168—171°.

Wahrscheinlich entsteht beim Einleiten von Chlor in siedende, mit Jod versetzte säure direkt β-Chlorbuttersäure. Man erhält dabei eine aus Wasser in Nadeln krystallisirende Säure, die bei 98—99° schmilzt und bei 200—210° siedet (MARKOWNIKOW, 108, 621). Der Aethylester der (durch Chloriren von Buttersäure dargestellten) buttersäure siedet bei 168—169° (bei 741 mm); spec. Gew. = 1,072 bei 0° (BALBIANO, 1749). Beim Behandeln mit Kali zerfällt er in Crotonsäure und β-Oxybuttersäure (BALBIANO, B. 11, 348).

Der Chlorbuttersäure-Aethylester, dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Crotonsäurelösung mit HCl, siedet bei 168—169° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 7 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 28).

Aldehyd der β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.COH$. Entsteht beim Sättigen von Aldehyd C_4H_6O mit Salzsäuregas (KEKULÉ, A. 162, 100). — Krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. In Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich. Bildet beim Kochen mit Schwefelsäure Crotonaldehyd. von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in β-Chlorbuttersäure übergeführt. Giebt Chromsäure: Essigsäure und mit Ag_2O: Oxybuttersäure (KEKULÉ).

Dichlorbuttersäure $C_4H_6Cl_2O_2$ (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 434). *Bildung.* wird im Sonnenlichte, durch Buttersäure geleitet, zuletzt bei 100°. Hierbei entsteht Perchloräthan C_2Cl_6 (NAUMANN, A. 119, 120). — Nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit. In Wasser fast unlöslich.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5Cl_2O_2$. Flüssig.

Trichlorbuttersäure $C_4H_5Cl_3O_2 = CH_3.CCl_2.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* 1. Aus Al-. Aus Butyrchloral mit rauchender Salpetersäure (KRÄMER, PINNER, B. 3, 389). Nadeln; Schmelzp.: 60° (KAHLBAUM, B. 12, 2337); Siedep.: 236—238° (JUDSON, B.). Löslich in 25 Thln. Wasser. Die Salze sind wenig beständig. Das Silbersalz beim Kochen nach der Gleichung: $C_4H_4Cl_3AgO_2 = AgCl + CO_2 + C_3H_4Cl_2$ (Sdp.: 78°). Durch Zinkstaub und Wasser geht die Säure in β-Chlorcrotonsäure $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ über.

Salze: JUDSON; GARZAROLLI, A. 182, 185. — $NH_4.C_4H_4Cl_3O_2$ (bei 100°). Schuppen. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — PbA_2. Leicht löslich in Aether, in kaltem Wasser (G.). — AgA. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4Cl_3O_2$. Siedep.: 212° (JUDSON).

Chlorid $C_4H_4Cl_3O.Cl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_3 (J.). Siedep.: 162–1[illegible]

Amid $C_4H_4Cl_3O.NH_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Schuppen. Schmelzp.: 96°. kaltem Wasser schwer löslich (JUDSON).

Aldehyd (Butyrchloral) $C_4H_5Cl_3O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von C[illegible] auf Aldehyd (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 383). — *Darstellung* (PINNER, *A.* 179, 26). [illegible] leitet Chlor durch gekühlten Paraldehyd (bei Anwendung von gewöhnlichem Aldehyd ist [illegible] Kältemischung erforderlich). Wirkt das Chlor auch bei 100° nicht ein, so verdünnt man [illegible] Wasser, neutralisirt mit $CaCO_3$ und destillirt aus dem Oelbade bei 110°, im Dampfstrome, Aldehydhydrat über. Dasselbe wird aus Wasser umkrystallisirt. — Das freie Butyrchl[illegible] gewinnt man durch Destillation des Hydrates im Salzsäurestrome. — Flüssig. Siedep.: 164–[illegible] bei 750 mm; spec. Gew. = 1,3956 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, Zieht mit großer Begierde Wasser an. PCl_5 erzeugt daraus ein bei 200° siedendes Chl[illegible] $C_4H_4Cl_4$ (JUDSON).

Hydrat $C_4H_5Cl_3O + H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in Blättchen. In kaltem W[illegible] schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 78°; [illegible] Gew. = 1,694 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Kalilauge wirkt schon in der Kälte zerl[illegible] ein unter Abscheidung desselben Dichlorpropylens $C_3H_4Cl_2$, welches auch aus Tric[illegible] buttersäure entsteht. $C_4H_5Cl_3O + H_2O = C_3H_4Cl_2 + HCl + CH_2O_2$ (Ameisensäure Mit Alkohol und Cyankalium erhält man β-Chlorcrotonsäureester.

Butyrchloral-Alkoholat bildet sich sehr leicht, sogar aus dem Hydrat. Es i[illegible] Oel, das beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt (P.).

Butyrylchloral-Ammoniak. *Darstellung.* Man leitet Ammoniak durch eine [illegible] und Kochsalz gekühlte Lösung von 1 Thl. Butyrchloral in 1½ Thl. $CHCl_3$ (SCHIFF, T[illegible] NARI, *B.* 10, 1783). — Feste Masse. Schmelzp.: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, durch warmes zersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Trichlorbutylidenimid $C_4H_5Cl_3.NH$. *Bildung.* Beim Digeriren von Butyrch[illegible] hydrat mit überschüssigem, trocknem Ammoniumacetat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 149 Krystalle. Schmelzp.: 164–165° (B., K.); 169–170° (R. SCHIFF, *B.* 11, 2167). Ze[illegible] sich im Sonnenlichte. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heißem Wasser und he[illegible] Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol.

Butyrchloral-Acetamid $C_4H_5Cl_3O.N(C_2H_3O)H_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen Chlorals mit Acetamid (PINNER), oder aus der Ammoniakverbindung und Essig[illegible] anhydrid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). — Kleine Tafeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 158° (S., T.); 170° (P.).

Butyrchloral-Chloracetyl $C_4H_5Cl_3O.C_2H_2OCl$. Flüssig, siedet unzersetzt bei (PINNER).

Blausäure-Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O.CNH$ (PINNER, *A.* 179, 97). *Bildung.* Digeriren von Butyrchloralhydrat mit Alkohol und starker Blausäure. — Krysta[illegible] aus schwacher Salzsäure in Blättchen. Schmelzp.: 101–102°. Siedet unter starker [illegible] setzung bei 230° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). In kaltem Wasser ziemlich [illegible] löslich, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge bewirkt völlige Zerlegung. Beim [illegible] riren mit rauchender Salzsäure entsteht die Säure $C_5H_7Cl_3O_3$. — Zerfällt mit al[illegible] lischem Ammoniak in NH_4Cl, NH_4CN und β-Chlorcrotonsäureamid (PINNER, KLEI[illegible] 11, 1488). — Beim Erwärmen mit (5 Thln.) conc. H_2SO_4 entsteht das Amid Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Lösung von blausaurem Butyrchloral scheidet sich nach einiger Zeit Gemenge von Trichlorvalerolaktinsäureamid und Trichlorvalerolaktinimidoester ab.

Butyrchloral-Cyanacetyl $C_4H_5Cl_3O.CNC_2H_3O = C_4H_5Cl_3\left\langle\begin{matrix}CN\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right.$. — *Bild*[illegible] Beim Digeriren von Blausäurebutyrchloral mit Chloracetyl (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1[illegible] Gelbliches Oel. Siedet unter einiger Zersetzung bei 250–252°.

4. **Tetrachlorbuttersäure** $C_4H_4Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Chloriren der Butter[illegible] im Sonnenlicht (PELOUZE, GÉLIS). — Schief rhombische Säulen. Schmelzp.: [illegible] Destillirt unzersetzt.

Derivate der Isobuttersäure. 1. α-**Chlorisobuttersäure** $(CH_3)_2.CCl.C[illegible]$ *Bildung.* Bei der Oxydation von salzsaurem Isobutylenglykol $(CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$ Salpetersäure (HENRY, *Bl.* 26, 24); beim Einleiten von Chlor in auf 90–95° er[illegible] Isobuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 1693). — Zerfällt beim Behandeln mit Alkali[illegible] HCl, Oxyisobuttersäure, wenig Metakrylsäure (?) und eine amorphe, zweibasische S[illegible] $C_8H_{14}O_5$ (BALBIANO).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 148,5—149° (cor.) bei 749 mm; spec. Gew. 1,062 bei 0°.

Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure) $\frac{CH_3}{CH_2Cl}>CCl.CO_2H$ (GOTTLIEB, *J.* 2] 12, 1). *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren einer wässrigen Lösung (spec. = 1,16) von citrakonsaurem Natrium wird ölige Trichlorbuttersäure gefällt. Die ige Lösung erhitzt man in einer Retorte auf 100° und gewinnt dadurch noch etwas aus dem Retorteninhalte. Die Säure wird mit Wasser übergossen, kalt mit Soda sättigt und durch Schütteln mit Aether ein indifferentes Oel entfernt. Man nun mit Salzsäure an und zieht die Säure mit Aether aus. Sie wird durch lation im Luftstrome bei 100° gereinigt. — Prismen. Schmelzp.: 50°; zersetzt sich r Destillation. Mit Wasser in Berührung, gehen die Krystalle der Säure in ein ber, das sich in viel Wasser löst. Die Salze sind wenig beständig. Beim Kochen lkalien zerfällt die Säure in Chlormetall und dichlorcrotonsaures Salz l_2MeO_2. Mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in Chlormetakrylsäure über. — $_2H_4Cl_3O_2$. Kleine Krystalle. — BaA_2. — PbA_2. Feine Nadeln.

lorvaleriansäure.

Chlorisovaleriansäure $C_5H_9ClO_2 = (CH_3)_2.CH.CHCl.CO_2H$ (SCHLEBUSCH, *A.* 22). *Bildung.* Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Natriumisovale- und unterchloriger Säure. — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Geht durch Kochen sen in α-Oxyisovaleriansäure über. — Aldehyd der Mono- und der Dichlor- leriansäure (?) (siehe S. 235).

lorcapronsäuren.

Chlordiäthylessigsäure $C_6H_{11}ClO_2 = (C_2H_5)_2CCl.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethyl- ntsteht aus diäthoxalsaurem Aethyl $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2C_2H_5$ und PCl_5 (MARKOW, *B.* 6, 1175). Er geht durch Natriumamalgam in Diäthylessigsäureester über rfällt bei der Destillation in HCl und Aethylcrotonsäureester $C_6H_9O_2.C_2H_5$.

Trichlorcapronsäure $C_6H_9Cl_3O_2$ (PINNER, *B.* 10, 1052). *Bildung.* Durch Oxy- des Aldehyds mit rauchender Salpetersäure in der Kälte. — Krystalle, Schmelzp.: Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroïn, fast gar nicht in r. Geht durch Zink und Salzsäure in Hexylensäure $C_6H_{10}O_2$ über.

Aldehyd der Trichlorcapronsäure (Hexylchloral) $C_6H_9Cl_3O$. *Bildung.* Bei inwirkung von Chlor auf Aldehyd; ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung utyrchloral. — Flüssig. Siedep.: 212—214°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt durch Basen nach der Gleichung: $C_6H_9Cl_3O + 2NaOH = C_5H_8Cl_2 + NaCl + NaCHO_2$). Verbindet sich nicht mit Wasser oder Blausäure.

ichlorönanthsäure $C_7H_{11}Cl_3O_2$.

ur der Aldehyd $C_7H_{11}Cl_3O$ ist bekannt (siehe S. 237).

lorcerotinsäure $C_{27}H_{42}Cl_{12}O_2$.

ildung. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Cerotinsäure (BRODIE, *A.* 67, — Zähes, durchsichtiges Gummi. Das Natronsalz ist in Wasser fast unlöslich. — ethylester $C_2H_5.C_{27}H_{41}Cl_{12}O_2$ ähnelt der Säure.

2. Gebromte Fettsäuren.

om wirkt erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf Fettsäuren ein. Das nde Bromatom geht vorzugsweise an das mit Carboxyl verbundene Kohlenstoff- Erhitzt man gleiche Moleküle einer Fettsäure und Brom auf 100°, so bemerkt Stadien der Einwirkung: 1) das Stadium der langsamen Einwirkung vom Beginn rärmung an, bis zu dem Punkte, wo 10—20% der angewandten Brommoleküle in n getreten sind; 2) das Stadium der raschen Beschleunigung, wo 10—60% der oleküle eingewirkt haben; 3) das Stadium der zweiten Verzögerung, welches vom kte der Einwirkung von 60% der Brommoleküle bis zur Vollendung der Reak- uert. Ueberschuss an Säure oder an Brom verzögert die Einwirkung, Gegenwart omwasserstoff befördert die Reaktion, ebenso eine höhere Temperatur. Die Sub- nsgeschwindigkeit steigt mit steigendem Molekulargewicht der Säuren; sie ist bei buttersäure eine gröfsere als bei der Buttersäure (URECH, HELL, *B.* 13, 531).

e gebromten Säuren entstehen auch durch Addition von Brom oder Bromwasser- ungesättigte Säuren. Gegen Wasser verhalten sie sich wie die gechlorten Säuren.

Mit viel (25 Thln.) Wasser gekocht, zerfallen sie in HBr, Oxysäuren und eine Menge der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. Zuweilen tritt aber auch — namentlich durch So eine Spaltung in HBr, CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} ein. $C_6H_{11}BrO_2$ = + HBr + C_5H_{10}.

1. Bromessigsäuren.

1. **Monobromessigsäure** $CH_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und wasserstoffsäure bei 150° (DEMOLE, *B.* 9, 561). — Bei der Einwirkung von (2 At.) auf (1 Mol.) Natriumalkoholat entstehen Bromessigäther, C_2H_5Br, Essigäther und hol (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). Aus Essigäther und Brom (siehe S. 194). Durch O tion einer alkoholischen Lösung von gebromtem Acetylen an der Luft (GLÖCKNER, 7, 115). $C_2HBr + O + H_2O = C_2H_3BrO_2$. — Unsymmetrisches Dibromäthylen CH_2 verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromessigsäurebromid (DEMOL 11, 316). — Aus Silberacetat und Brom entsteht keine Bromessigsäure (BOROD 119, 123). — *Darstellung.* Drei Thle. Eisessig und 4 Thle. Brom werden in zugeschm Röhren eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Man reinigt durch Fraktioniren oder durch an Blei. Das Bleisalz der Dibromessigsäure ist in Wasser weit löslicher (PERKIN, DUP 108, 106). Bei Gegenwart von Bromwasserstoff erfolgt die Bildung von Bromessigsäu rascher, weil sich das Additionsprodukt $(C_2H_4O_2.Br_2)_4$.HB bilden kann (HELL, MÜHLH *B.* 11, 241; 12, 735). — Sehr zerfließliche Rhomboëder. Schmilzt unter 100°, sie 208°. Erzeugt auf der Haut Blasen.

Salze: PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 108; NAUMANN, *A.* 129, 270. — Pb(C_2H_2 Blättchen (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in heißem (P., D.). — Krystallinischer Niederschlag. Explodirt bei 90° (P., D.).

Methylester $CH_3.C_2H_2BrO_2$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 144° (PERKIN, D

Aethylester $C_2H_5.C_2H_2BrO_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 159° (P., D.). Set mit Quecksilberäthyl bei 150° um: $C_2H_5.C_2H_2BrO_2 + Hg(C_2H_5)_2 = HgC_2H_5Br$ + $C_4H_8O_2 + C_2H_4$ (SELL, LIPPMANN, *Z.* 1866, 724). — Bromessigsaure Brom (siehe S. 232).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_2H_2BrO_2$. Siedep.: 207° (P., D.).

Bromessigsäure und Bromessigester verbinden sich direkt mit den S $(C_nH_{2n+1})_2S$ (siehe Thetinkörper). Mit Allylsulfid, Aethylensulfid und Benzylsulf aber nur Umsetzung in Thiodiglykolsäure, Allylbromid u. s. w. ein. $(C_3H_5)_2S$ + 2B $CO_2H = S(CH_2.CO_2H)_2 + 2C_3H_5.Br$ (LETTS, *J.* 1878, 684).

Chlorid $C_2H_2BrO.Cl$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und PCl_3. — Siedep. spec. Gew. = 1,908 bei 9° (WILDE, *A.* 132, 171). Siedep.: 133—135° (GAL, *A.* 13

Bromid $C_2H_2BrO.Br$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Brom bei 100—140° NER, *A.* 124, 321; GAL, *A.* 132, 179), oder durch bloßes Digeriren am Rückfluß (NAUMANN, *A.* 129, 260). Aus $CBr_2:CH_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *Bl.* 29, 205) Bromacetyl und Brom bei 100° (GAL, *A.* 129, 54). — *Darstellung.* MULDER (*Z.* 18 erhitzt 20 Thle. Bromacetyl mit 26,5 Thln. Brom ½ Stunde lang auf 45—50° und da Stunde lang auf 50—60°. — Siedep.: 149—150°; spec. Gew. = 2,317 bei 21,5° (N.

Bei der Einwirkung von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl entsteht M isopropylcarbinol $C_5H_{12}O$ und daneben Aceton und Methyläthylketon. Mit Zink erhält man ebenso den secundären Octylalkohol $(C_2H_5)_2.CHCH(OH).C_2H_5$ (WI DOW, *A.* 191, 125).

Cyanid $C_2H_2BrO.CN$ (HÜBNER, *A.* 131, 68). *Bildung.* Aus AgCy und C_2H_2 entstehen die beiden isomeren Körper $C_2H_2CyO.Br$ und $C_2H_2BrO.Cy$. In CHCl Aether ist der Letztere erheblich löslicher. — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 7 Unlöslich in Wasser; zerfällt damit in HCy und Bromessigsäure.

Anhydrid $(C_2H_2BrO)_2O$. *Bildung.* Das Bromid der Bromessigsäure gie 1 Mol. Natriumacetat ein gemischtes Anhydrid $C_2H_3O.O.C_2H_2BrO$ (NAUMANN, 273), das bei der Destillation in die Anhydride der Essigsäure und Bromessigsäu fällt (GAL, *Z.* 1870, 597). $2C_2H_3O.O.C_2H_2BrO = (C_2H_3O)_2O + (C_2H_2BrO)_2O$. Läs $C_2H_2BrO.Br$ auf 2 Mol. Natriumacetat bei 160° einwirken, so entstehen Glykolid C NaBr und Essigsäureanhydrid. $C_2H_2BrO.Br + 2NaC_2H_3O_2 = C_2H_2O_2 + 2NaBr + (C_2H$ (NAUMANN). — Bromessigsäureanhydrid $(C_2H_2BrO)_2O$ ist flüssig und siedet bei 24

Amid $C_2H_2BrO.NH_2$. *Bildung.* Man schüttelt Bromessigsäureester mit 20 tigem Ammoniak bei 0° (KESSEL, *B.* 11, 2116). — Krystalle; Schmelzp.: 165°. löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Nitril $CH_2Br.CN$. *Bildung.* Brom vereinigt sich mit Acetonitril zu $CH_3.C$ = $CH_2Br.CN.HBr$. (S. 221.) Löst man diese Verbindung in Alkohol und fügt

n, so scheiden sich nach einiger Zeit Nadeln des Amids $(C_2H_2BrO)_2NH$ ab, das bei schmilzt.

Dibromessigsäure $CHBr_2.CO_2H$ (SCHÄFFER, *B.* 4, 368). *Bildung.* Aus Essigsäure Brom (PERKIN, DUPPA, *A.* 110, 115); bei der Einwirkung von 4 Atomen Brom auf äther bei 160° (S. 194); beim Einleiten von Bromdampf in Alkohol (Nebenprodukt bromalbereitung, SCHÄFFER). — Das Bromid $CHBr_2.COBr$ entsteht aus Tribromlen $CHBr:CBr_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *B.* 11, 318). — Zerfließliche Krystallmasse; elzp.: 45—50°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 232—234° (SCH.) — Die Salze llisiren gut und sind meist löslich in Wasser. — Salze: PERKIN, DUPPA; SCHÄFFER. $_2HBr_2O_2$. Säulen. — $K\bar{A} + H_2O$ (SCH.). Große Säulen. Leicht löslich in Wasser und l. — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Große Säulen (SCH.). Hält $6H_2O$ (BENEDIKT, *A.* 189, 160). — Glänzende kleine Nadeln. — $Ag\bar{A}$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt Kochen mit Wasser in Bromsilber, Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ (DEBUS, *Z.* 1866, 188) und Disigsäure, ohne dass inzwischen Bromglykolsäure $C_2H_3BrO_3$ entsteht (PERKIN, *J.* 1877, 695; PERKIN, DUPPA, *Z.* 1868, 424). $2C_2HBr_2AgO_2 + H_2O = 2AgBr + C_2H_2O_3 + C_2H_2Br_2O_2$. Alkohol zersetzt es sich in Dibromessigsäure, Dibromessigester und Diäthylglyoxylsäure- $_2H(OC_2H_5)_2O_2(C_2H_5)$. Mit absolutem Aether auf 100° erhitzt, zerfällt das Salz in AgBr s Oel $C_4H_2Br_2O_4$ (Bromglykolid?). $2C_2HBr_2O_2.Ag = C_4H_2Br_2O_4 + 2AgBr$. Das Oel $_2O_4$, mit Wasser in Berührung, geht über in Glyoxylsäure und Dibromessigsäure ($C_4H_2Br_2O_4$) $= C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_2O_3$); mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt es Dibromessigbei der Destillation zerfällt es in CO und Dibromessigsäure (PERKIN). $C_4H_2Br_2O_4 = 2CO$ $_2Br_2O_2$.

ethylester $C_2H_5.C_2HBr_2O_2$. Entsteht leicht durch Eintragen von 4 Thln. Bromal- in eine alkoholische Lösung von 1 Thle. KCy (REMI, *Ж.* 7, 263). Siedep.: 192° FFER); 194° (GAL). — Isomeres Bromessigsaures Bromäthyl $C_2H_2BrO_2.C_2H_4Br$. S. 232.)

romid $C_2HBr_2O.Br$. *Bildung.* Aus $CHBr:CBr_2$ und Sauerstoff (DEMOLE). — *llung.* Aus Bromacetyl und Brom bei 150° (GAL, *A.* 129, 55). — Siedep.: 194°.

mid $C_2HBr_2O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und Ammoniak (SCHÄFFER); entabromaceton und Ammoniak (CLOËZ, *A.* 122, 121); aus Asparagin und Brom, Tribromacetamid (GUARESCHI, *B.* 9, 1435). — *Darstellung.* Man schüttelt Dibromter mit 6 Vol. 20procentigem, wässrigen Ammoniak (KESSEL, *B.* 11, 2116). — Nadeln. lzp.: 156° (SCHÄFFER).

itril $C_2HBr_2.CN$ (HOFF, *B.* 7, 1571). *Bildung.* Eine wässrige Lösung von Cyanure wird durch Brom zersetzt in CO_2, NH_4Br, $CHBr_3$ und Dibromacetonitril. — lle. Schmelzp.: 142°.

ldehyd $CHBr_2.CHO$ (PINNER, *A.* 179, 67). *Bildung.* Brom wirkt lebhaft auf yd (HAGEMANN, *B.* 3, 758). — *Darstellung.* Man mengt Paraldehyd mit etwas mehr n doppelten Gewicht Essigäther und lässt (2 Moleküle) Brom zutröpfeln. Das zwischen 150° siedende Rohprodukt wird mit 3—4 Vol. Schwefelsäure geschüttelt und dann frak- — Schweres Oel. Siedep.: 142°; in Wasser und Alkohol äußerst löslich. Erzeugt r Haut eine Wunde. Geht mit der Zeit in eine feste, krystallisirte, in Wasser une Modifikation — Paradibromaldehyd — über. Alkalien zerlegen den Dibromd leicht. Mit 1 Mol. Wasser erstarrt er zu einem in Nadeln krystallisirten Hydrat.

lausäure-Dibromaldehyd *Bildung.* Starke Blausäure verbindet sich beim Di- mit Dibromaldehyd zu einem Oel, das durch Alkalien in seine Componenten zerird, durch starke Salzsäure aber in Dibrommilchsäure übergeführt wird.

ribromessigsäure $CBr_3.CO_2H$ (SCHÄFFER, *B.* 4, 370). *Bildung.* Beim Erhitzen rässrigen Lösung von Malonsäure mit Brom (PETRIEW, *B.* 8, 730). — *Darstellung.* bleibt einige Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen. — Monokline Tafeln, in leicht löslich. Schmelzp.: 135° (GAL, *A.* 129, 56). Siedet unter Abspaltung von 1 HBr bei 245° (SCH.). Die Salze sind leicht löslich in Wasser, zerfallen aber bei gelindem Erwärmen in Brommetall und Bromoform. Auch die freie Säure in gleicher Weise beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol. — $NaC_2Br_3O_2 +$). Blätter. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. — $Pb\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — $Ag\bar{A}$. blättrige Krystalle. Sehr unbeständig.

thylester $C_2H_5.C_2Br_3O_2$. Siedep.: 225° (GAL).

meres bromessigsaures Dibromäthyl $C_2H_2BrO_2.C_2H_3Br_2$. (Siehe S. 232.)

omid $C_2Br_3O.Br$. *Bildung.* Aus Bromacetyl und Brom bei 200° (GAL). — : 220—225°.

Amid $C_2Br_3O.NH_2$. Entsteht, neben Dibromacetamid, bei der Einwirkung von B auf Asparagin (GUARESCHI, *B.* 9, 1435); beim Ueberleiten von Ammoniakgas über bromaceton (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1148). — Prismatische Blättchen; schmilzt 120—121°; sublimirt unzersetzt. Zerfällt durch Kali rasch in CO_2, NH_3 und Bromoform. In Wasser schwerer löslich als Dibromacetamid. Schwer löslich in kaltem CS_2, Be oder Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Aether.

Aldehyd (Bromal) $CBr_3.CHO$. *Bildung.* Aus Alkohol und Brom (LÖWIG, 288). Beim Bromiren einer Lösung von Paraldehyd in Essigäther (PINNER, *A.* 179, *Darstellung.* Bromdampf wird durch absoluten Alkohol geleitet und der bei 165—180 dende Antheil des Produktes durch Wasser in Bromalhydrat übergeführt (SCHÄFFER, *B.* 4, — Flüssig. Siedep.: 172—173° (SCHÄFFER); spec. Gew. = 3,34 (LÖWIG). Wird Alkalien in Ameisensäure und Bromoform zerlegt.

Bromalhydrat $C_2HBr_3O + H_2O$. Breite rhombische Blätter. — Schmelzp.: (SCHÄFFER). Zerfällt bei der Destillation in H_2O und Bromal. — $C_2HBr_3O.NaI$ Krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättern (SCHÄFFER).

Bromalammoniak (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). Krystallinisch, unlöslich Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$. Wird schon bei Blutwärme zersetzt.

Bromal-Alkoholat $C_2HBr_3O.C_2H_6O$. Dicke Nadeln. Schmelzp.: 44°. In W schwer löslich, leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandt (SCHÄFFER).

Blausäure-Bromal $C_2HBr_3O.CNH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromal mit starker Blausäure (PINNER, *A.* 179, 73). — Prismen, in Wasser leicht löslich. durch Alkalien in HCy und Bromal zerlegt; concentrirte Salzsäure bildet Tribrom säure.

Aldehyd-Bromal $C_4H_5Br_3O_2 = C_2HBr_3O.C_2H_4O$ (?). *Bildung.* Entsteht b Zerlegung der Bromverbindung des Aethers $(C_2H_5)_2O.Br_3$ (?) mit Wasser. (Siehe S

Bromal-Acetamid $C_2HBr_3O.C_2H_3O(NH_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von B mit Acetamid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). — Krystalle, leicht löslich in A und Aether. Schmelzp.: 160°.

4. **Chlorbromessigsäure** $CHClBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und bei 160° (CECH, STEINER, *B.* 8, 1174). — Flüssig. Siedep.: 201°.

Aethylester $C_2H_5.C_2HClBrO_2$. Siedet bei 160—163°, unter theilweiser Zers

Amid $C_2HClBrO.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 126°.

2. Brompropionsäuren.

1. **α-Brompropionsäure** $CH_3.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Propionsäure und bei 130° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 286); aus Milchsäure und gesättigter Bromw stoffsäure im Rohr bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 16). — Flüssig; siedet bei 205,5° erstarrt bei —17° strahlig-krystallinisch (K.).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4BrO_2$. *Bildung.* Aus milchsaurem Aethyl und PBr_5 (H *A.* 156, 176). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 159—160° (H.); 160—165° (SCHR *A.* 197, 13); spec. Gew. = 1,396 bei 11° (H.).

Bromwasserstoff-Brompropionitril $CH_3.CHBr.CN.HBr$ ist das Bromadditi dukt des Propionitrils (S. 222.) — Mit Wasser erzeugt es Dimonobrompropio $(C_3H_4BrO)_2NH$ (ENGLER, *A.* 142, 71). Dieses bildet Nadeln; Schmelzp.: 148°; leic lich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. anhaltendes Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

β-Brompropionsäure $CH_2Br.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Jodpropionsäur Brom (RICHTER, *Z.* 1868, 449). — Krystalle; Schmelzp.: 61,5°; in Wasser äußerst löslich.

2. **α-Dibrompropionsäure** $CH_3.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brompropionsäu Brom im Rohr (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 72). — *Darstellung.* 4 Thle. P säure werden mit 9 Thln. Brom 24 Stunden lang auf 190—220° erhitzt, der gebildet ausgelassen und der Röhreninhalt mit weiteren 9 Thln. Brom 2 Tage lang bis zu 220° Zur Reinigung wird die Säure in Schalen auf 100° erwärmt und dann in einem Trichte Wasser unter eine Glocke gebracht. Die Beimengungen ziehen Wasser an und fließ (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 315). — Quadratische Tafeln; Schmelzp.: 71°; siedet geringer Zersetzung gegen 221°. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Propio über. Die Salze sind ziemlich beständig: sie können bei 60—80° ohne Zersetzu trocknet werden. Durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem, alkoholische

a-Bromakrylsäure $CH_2:CBr.CO_2H$. Wandelt sich beim Erhitzen mit HBr in re um.

e: PHILIPPI, TOLLENS. $NH_4.C_3H_3Br_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — NaÄ. Blätter. —). Rechtwinklige Prismen, kann ohne Zersetzung mehrfach umkrystallisirt werden. — $_2$O. — $Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba\bar{A}_2 + 9H_2O$. Seidenglänzende Nadeln, löslich in Alkohol r.

ylester $CH_3.C_3H_3Br_2O_2$. Campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175 bis . Gew. = 1,9043 bei 0°, = 1,8973 bei 12° (PH., T.).

ylester $C_2H_5.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 191—192°; spec. Gew. = 1,7728 bei 0°, bei 12° (PH., T.).

ylester $C_3H_7.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 200—204°; spec. Gew. = 1,6842 bei 0°, bei 12° (PH., T.).

itylester $C_4H_9.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 213—218°; spec. Gew. = 1,6008 bei 0°, bei 12° (PH., T.).

ibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 222). Bei der Oxydation von Dibrompropylalkohol (Allylalkoholbromid) CH_2Br. .OH; aus Akrylsäure und Brom (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 256); durch Oxy- Akroleïnbromids $CH_2Br.CHBr.CHO$ mit Salpetersäure (LINNEMANN, PENL, *B.* urch 8 tägiges Erhitzen von α-Dibrompropionsäure mit rauchender Bromwasser- auf 100° (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 337). — *Darstellung.* Man bringt in eine g Dibrompropylalkohol, 30 g rauchende und 70 g gewöhnliche Salpetersäure (spec. 4) und erwärmt sehr allmählich im Wasserbade. Der ölige Retortenrückstand wird Tagen mit wenig Wasser gewaschen. Man schmilzt die erhaltenen Krystalle mit er und presst nach dem Erkalten (TOLLENS, MÜNDER). — Krystallisirt in zwei lie in einer geschmolzenen Probe der Säure willkürlich, durch Berühren mit iltenen Mengen der beiden Krystallformen, hervorgerufen werden können. Die gere Form bildet Tafeln und schmilzt bei 64°. Die andere Modifikation pakte Prismen und schmilzt bei 51°. Sie entsteht, wenn die Säure über ihren nkt erhitzt wird. Mit der Zeit geht die zweite Modifikation in die tafelförmige n über (vergl. *B.* 8, 1099, 1448, 1452). Beide Formen krystallisiren monoklin TICH, *J.* 1878, 693). — $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure siedet bei 227° (FRIEDEL, MACHUCA) weiser Zersetzung. 1 Thl. Wasser löst bei 11° 19,45 Thle. Säure; 1 Thl. Aether 0° 3,04 Thle. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht Akrylsäure (CASPARY, *A.* 167, 241), ebenso beim Kochen mit Jodkaliumlösung (ZOTTA, *A.* 192, 102). lze sind wenig beständig; sie scheiden leicht Brommetall ab, und man erhält ylsäure $CHBr:CH.CO_2H$. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes scheidet so- Verdunsten über Schwefelsäure Bromkalium ab.

: TOLLENS, MÜNDER. $NH_4.C_3H_3Br_2O_2$. Blättchen. — KÄ. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. *g.* Durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit $CaCO_3$. — Nadeln. $6H_2O$. — AgÄ. Mikroskopische Blättchen.

ylester $CH_3.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 203° bei 745 mm (T., M.).

ylester $C_2H_5.C_3H_3Br_2O_2$. Siedep.: 211—214° bei 746 mm (T., M.); spec. Gew. ei 0°, = 1,777 bei 15°.

yd $CH_2Br.CHBr.CHO$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Brom (ARONSTEIN, *A.* ; HENRY, *B.* 7, 1112; LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097). — Dickes Oel, geht n unter Wasser in eine polymere Modifikation über, die aus Benzol in mikro- Säulen krystallisirt und bei 60—66° schmilzt. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zu $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure. Durch mehr Salpetersäure entsteht Tribrompropion- dünnte Salpetersäure erzeugt in der Kälte Dibrompropionsäure und Dibrom- re (?).

)ibrompropionsäure (Bromitonsäure) entsteht, wenn Brom auf eine Lö- akon- oder citrakonsaurem Kalium, welche überschüssiges Kali enthält, einwirkt. säure krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, sublimirt und löst sich ziem- in kochendem Wasser (CAHOURS, *A. ch.* [3] 19, 502).

ompropionsäuren $C_3H_3Br_3O_2$. 1. Entsteht bei der Oxydation von Akroleïn- $H_4O.Br_2$ mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42). — Bei 93° e Krystalle (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1098).

ure $CH_2Br.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von rlsäure und Brom in CS_2 (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18). — Nadeln (aus chmelzp.: 92°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und wcrer in Benzol. Die Salze sind sehr unbeständig.

18*

4. **Chlorbrompropionsäure** $C_3H_4ClBrO_2$ = $CH_2Cl.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Du Oxydation des Additionsproduktes von BrOH an Allylchlorid mit Salpetersäure (Hen *B.* 7, 757). — Schmelzp.: 37°; Siedep.: 215°.

Eine isomere Säure $CH_2Br.CHCl.CO_2H$ von nahezu denselben Eigenschaften durch Oxydation des Additionsproduktes von ClOH an Allylbromid entstehen (Hen *B.* 7, 758).

3. Brombuttersäuren.

Derivate der Normalbuttersäure. 1. **α-Monobrombuttersäure** $CH_3.CH_2.CH$ CO_2H. *Bildung.* Aus Silberbutyrat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 123); aus Crot säure und HBr, neben wenig der β-Säure. — *Darstellung.* 1 Mol. Buttersäure und 2 At (nach TUPOLEW, *A.* 171, 249, 2½ Atome) Brom werden auf 100° erhitzt (NAUMANN, *A.* 115), indem man alle 3—4 Stunden die gebildete Bromwasserstoffsäure austreten lässt. In ersten 4—5 Stunden ist die Einwirkung noch eine sehr schwache (LEY, *Ж.* 9, 129). Man wärmt nur, bis der Röhreninhalt Rothweinfarbe angenommen hat, da sonst viel Dibrombu säure gebildet wird. Durch die rohe Säure wird bei 100° CO_2 geleitet und der Rückstand kaltem Wasser gewaschen. Es bleibt dann noch etwas β-Brombuttersäure beigemengt (Wi CENUS, URECH, *A.* 165, 93). — α-Brombuttersäure ist ein nicht unzersetzt siedendes (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283, geben den Siedepunkt 212—217° an); spec. G = 1,54 bei 15°; löslich in 14,5—15 Thln. Wasser (SCHNEIDER, *J.* 1861, 457). — Salze krystallisiren schwer und schlecht. — $Pb(C_4H_6BrO_2)_2$. Pflasterartiger Niederschl ziemlich löslich in Alkohol (SCHNEIDER). — $Pb\bar{A}_2.2PbO$. — $Ag\bar{A}$. Krystallinischer Ni schlag (SCH.).

Methylester $CH_3.C_4H_6BrO_2$. Siedep.: 165—172° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17,

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6BrO_2$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 178° (cor.) (TUPOLEW spec. Gew. = 1,345 bei 12° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 77). Zerfällt mit einer Lösung Aetzkali in absolutem Alkohol in KBr, Alkohol und Crotonsäure. Liefert beim K mit feinvertheiltem Silber Bromäthyl, Alkohol, Buttersäureäthylester, zwei isomere säureester und Isocrotonsäureester (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 474 u. 479).

β-Brombuttersäure $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$. Bildet sich in kleiner Menge, neben α-Brombuttersäure, beim Erwärmen von Crotonsäure mit gesättigter Bromwasserstoff (HEMILIAN, *A.* 174, 325).

2. **α-Dibrombuttersäure** $C_4H_6Br_2O_2 = CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α-B buttersäure und Brom bei 150° (SCHNEIDER). — Dickes Oel. Siedep.: 140° bei (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 74); löslich in 30—31 Thln. Wasser; spec. Gew. = (SCHNEIDER).

αβ-Dibrombuttersäure $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Crotonsäure Brom (KÖRNER, *A.* 137, 234; MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 12). — Lange Nadeln Aether); monokline Krystalle. Schmelzp.: 78° (BULK, *A.* 139, 69); 90° (KÖRNER (MICHAEL, NORTON). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Be Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali β-Bromcrotonsäure. — Die Salze fallen beim Kochen mit Wasser in Brommetall, Bromcrotonsäure, CO_2 und ein C_3H_5Br (?) (K.)

3. **Tribrombuttersäuren** $C_4H_5Br_3O_2$. 1. Säure $CH_3.CHBr.CBr_2.CO_2H$ (?). *Bild* Aus α-Brom-Crotonsäure $CH_3.CH:CBr.CO_2H$ und Brom (beide in CS_2 gelöst) (MICH NORTON, *Am.* 2, 16). — Krystalle. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CS_2.

2. Säure $CH_3.CBr_2.CHBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus β-Bromcrotonsäure und (MICHAEL, NORTON). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

4. **Tetrabrombuttersäure** $C_4H_4Br_4O_2$ (?). *Bildung.* Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120° erhitzt (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). — Mono Tafeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmelzp.: 115°.

5. **Chlordibrombuttersäure** $C_4H_5ClBr_2O_2 = CH_3.CHBr.CClBr.CO_2H$ (?). *Bild* Aus α-Chlorcrotonsäure und Brom (SARNOW, *A.* 164, 105). — Prismen; ziemlich löslich in kaltem Wasser; heifses Wasser wirkt zersetzend. Schmelzp.: 92°. Zerfäll der Destillation in Br und β-Chlor-α-Crotonsäure; ebenso beim Behandeln mit Zn HCl. Die meisten Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie zerfallen beim K mit Wasser in CO_2, Brommetall und ein Oel C_3H_4ClBr (?), das weiterer Zersetz unterliegt. — $Pb(C_4H_4ClBr_2O_2)_2$. Fällt aus concentrirten Lösungen in kleinen Nadeln — $Ag\bar{A}$. Kleinkrystallinischer Niederschlag.

Aldehyd $C_4H_5ClBr_2O$ (PINNER, *B.* 6, 1322). *Bildung.* Aus Chlorcrotonaldehyd Brom, in der Kälte. — Oel, verbindet sich langsam mit Wasser zu festem Hydrat $ClBr_2O + H_2O$.

Chlortribrombuttersäure $C_4H_4ClBr_3O_2$ (PINNER, *B.* 8, 1324). *Bildung.* Durch ation des Aldehyds mit rauchender HNO_3. — Kleine Blätter; Schmelzp.: 140°.

Aldehyd $C_4H_4ClBr_3O$. *Bildung.* Aus Chlorcrotonaldehyd und Brom in der Wärme. d; verbindet sich mit Wasser zu $C_4H_4ClBr_3O + H_2O$. — Feine Nadeln; Schmelzp.: - Beim Behandeln mit Natron wird ein Oel ($C_3H_3ClBr_2$?) gebildet.

Derivate der Isobuttersäure. 1. **α-Bromisobuttersäure** $(CH_3)_2.CBr.CO_2H$. *Bil-*. Aus Isobuttersäure und Brom bei 140° (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 229). — Die Säure wird abgesaugt und aus Aether umkrystallisirt (HELL, WALDBAUER, *B.* 10, — Tafeln; Schmelzp.: 48°; Siedep.: 198—200°; Spec. Gew. = 1,5225 bei 60°, = 1,500 0°. Durch kaltes Wasser wird sie verflüssigt; bei anhaltendem Kochen mit Wasser it sie vollständig in HBr und Oxyisobuttersäure. Beim Kochen mit Baryt wird Oxyisobuttersäure auch Methakrylsäure $C_4H_6O_2$ gebildet (ENGELHORN, *A.* 200, 68).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6BrO_2$. Siedep.: 163,6° (cor.) (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336); Gew. = 1,1323 bei 0° (M.), = 1,328 bei 0°, = 1,300 bei 19,5° (HELL, WITTEKIND, 320).

-Bromisobuttersäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2Br}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Aus Methakrylsäure und HBr (ENGELHORN, *A.* 200, 65). — *Darstellung.* 1 Vol. Methakrylsäure, gemischt mit 4—5 Vol. gesättigter Bromwasserstoffsäure, bleibt einige Zeit bei 0° stehen. Dann schüttelt man die keit mit CS_2 aus. — Krystallmasse. Schmelzp.: 22°. Zerfällt beim Kochen mit glatt in HBr und Methakrylsäure.

Tribromisobuttersäure $C_4H_5Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Brommethakrylsäure $C_4H_5BrO_2$ Brom bei 100° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 349). — Kleine Prismen. Zerfällt beim Kochen Alkalien in Brommetall und Dibrommethakrylsäure $C_4H_4Br_2O_2$.

Tetrabromisobuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Dibrommethakrylsäure und bei 120—125° (CAHOURS). — Krystallisirt; zerfällt beim Kochen mit Alkalien in metall und Tribrommethakrylsäure $C_4H_3Br_3O_2$.

...valeriansäuren.

α-Bromisovaleriansäure $C_5H_9BrO_2 = (CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus isovalerianat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 122); aus Isovaleriansäure und Brom 50° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 78). — *Darstellung.* Aequivalente Mengen Isovaleriansäure ... werden im Wasserbade erhitzt und alle 3—4 Stunden der gebildete Bromwasserstoff ... (LEY, POPOW, *A.* 174, 63). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel (B.; L., P.; FITTIG, K, *A.* 139, 199). (CAHOURS will den Siedepunkt 226—230° beobachtet haben.) ...ser wenig löslich. Die Salze sind leicht löslich, unkrystallisirbar und wenig be-...

Aethylester $C_2H_5.C_5H_8BrO_2$. Siedep.: 190—194° (CAHOURS).

Brommethyläthylessigsäure $C_5H_9BrO_2 = C_2H_5.CBr(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Tiglin- und Angelikasäure $C_5H_8O_2$ verbinden sich mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff- in der Kälte und geben dieselbe Säure $C_5H_9BrO_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 109). ...kline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 66—66,5°. Unlöslich in kaltem Wasser. löslich in CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Wasser hauptsächlich in HBr und säure, und zum kleineren Theile in CO_2, HBr und Pseudobutylen. Sodalösung t, schon in der Kälte, Spaltung in Pseudobutylen, CO_2 und HBr; dabei wird nur Tiglinsäure gebildet. — Wird von Natriumamalgam zu Methyläthylessigsäure redu- ...neben entsteht wenig einer Säure $C_{10}H_{18}O_4$.

...selbe (?) Brommethyläthylessigsäure $C_2H_5.CBr(CH_3).CO_2H$ entsteht auch Erhitzen von Methyläthylessigsäure mit Brom auf 150—160° (BÖCKING, *A.* 204, 23). ...e Säure ist flüssig, nicht unzersetzt destillirbar. Ihr Aethylester zerfällt beim ... mit Sodalösung langsam, aber glatt in HBr und α-Methyl-α-Oxybuttersäure $(OH)(CH_3).CO_2H$. Diese Brommethyläthylessigsäure mischt sich mit Alkohol und in jedem Verhältniss. Ihr Aethylester $C_2H_5.C_5H_8O_4$ ist flüssig, siedet bei 185° ... ein spec. Gew. = 1,2275 bei 18°, gegen Wasser von 4°.

Dibrommethyläthylessigsäure $C_5H_8Br_2O_2 = CH_3.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$ (JAFFÉ, 293). *Bildung.* Angelika- und Tiglinsäure in CS_2 gelöst, verbinden sich direkt mit ... derselben Säure $C_5H_8Br_2O_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 123). — Trikline Krystalle

(aus CS_2); Schmelzp.: 86—86,5°. In kaltem Wasser unlöslich, leicht in CS_2 und Alk Geht durch Natriumamalgam in Tiglinsäure über und ebenso bei der Destillation (Du ÇAY, *B.* 8, 830). Die Salze sind sehr unbeständig und zerfallen beim Kochen mit W in Brommetall, CO_2 und C_4H_7Br (Siedep.: 86—88°) (JAFFÉ). Beim Kochen der freien S mit Wasser findet dieselbe Zerlegung statt, nur wird nebenher Tiglinsäure gebildet GENSTECHER). — Durch Silberlösung wird schon in der Kälte fast alles Brom als A gefällt (SCHMIDT, *B.* 12, 255).

Das Kaliumsalz $K.C_5H_7Br_2O_2$ wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in l chen gefällt. Es ist in concentrirter Kalilauge fast ganz unlöslich (Reindarstellung der Di methyläthylessigsäure) (JAFFÉ).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_7Br_2O_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 185° (JAFFÉ).

5. Bromcapronsäuren.

1. **Bromnormalcapronsäure** $C_6H_{11}BrO_2$. a. α-Säure $CH_3.(CH_2)_3.CHBr.CO_2H$ HOURS, *A. Spl.* 2, 78). *Bildung.* Aus Capronsäure und Brom bei 140°. — Fl Siedep.: gegen 240°.

b. Säure aus Hydrosorbinsäure. Beim Vermischen gleicher Volume Hy sorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure scheidet sich sehr die Säure $C_6H_{11}BrO_2$ ölig ab (FITTIG, *A.* 200, 42). — Schweres Oel von angeneh Geruche. Wird bei —18° nicht fest. Nicht destillirbar. Geht beim Behandeln Natriumamalgam in Normalcapronsäure über. Zerfällt beim Kochen mit W oder mit Sodalösung in HBr, Hydrosorbinsäure und eine Säure $C_6H_{12}O_3$.

c. Isobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ verbindet sich direkt mit rauchender B wasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, Ж. 11, 128). — Vierseitige Prismen. Schm 85—86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether, CS_2.

$Ag.C_6H_{10}BrO_2$.

d. Bromhydroäthylcrotonsäure. *Bildung.* Bei längerem Stehen in der l von Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$ mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure (Fi *A.* 200, 23). — Krystallmasse; Schmelzp.: 25°. Bleibt leicht flüssig. Wird von Nat amalgam in Hydroäthylcrotonsäure $C_6H_{12}O_2$ übergeführt. Zerfällt mit Sodalösung s bei 0° in CO_2, HBr und Amylen $C_2H_5.CH:CH.CH_3$. Die gleiche Spaltung erfolgt Erhitzen der Säure mit Wasser im Rohr auf 100°, aber daneben tritt auch namhafte legung in HBr und Aethylcrotonsäure ein.

2. **Dibromcapronsäuren** $C_6H_{10}Br_2O_2$. a. α-Säure $(CH_3)_2.CH.CHBr.CHBr.C$ *Bildung.* Aus Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom (WILLIAMS, *B.* 6, 1095 Krystallisirt aus CS_2 in grofsen Krystallen; Schmelzp.: 99°. In kaltem Wasser unl Geht durch Natriumamalgam wieder in Brenzterebinsäure über. Beim Kochen mit holischem Kali entsteht eine Säure $C_6H_8O_2$ (MIELCK, *A.* 180, 53).

b. Isodibromcapronsäure. *Bildung.* Aus Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ Brom, beide gelöst in CS_2 (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 314). — Zähe Flüssigkeit, löslich in Wasser. Giebt mit alkoholischem Kali Sorbinsäure $C_6H_8O_2$. Verliert s bei 50° Bromwasserstoff (FITTIG, *A.* 200, 46). Zerfällt beim Kochen mit Wasser lan in Sorbinsäure, Oxyhydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_3$ (wahrscheinlich unter vorheriger Bi von Bromhydrosorbinsäure) und das Lakton $C_6H_{10}O_2$.

c. Aus Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ und rauchender Bromwasserstoffsäure in der l (FITTIG, *A.* 200, 44). — Grofse Krystalle (aus CS_2) ziemlich leicht löslich in CS_2, schwer selbst in siedendem Wasser. Schmelzp.: 68°. — Beim Kochen mit Wasser Soda wird Sorbinsäure regenerirt.

d. Isosorbinsäure verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (La MARK, ELTEKOW, Ж. 11, 128). — Syrup. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei Destillation.

e. Dibromhydroäthylcrotonsäure. *Bildung.* Aus Aethylcrotonsäure und l (FITTIG, *A.* 200, 35; vgl. MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). — Grofse Krystalle (aus Schmelzp.: 80,5°. Wird von Sodalösung schon in der Kälte gröfstentheils in CO_2, und Bromamylen C_5H_9Br (Siedep.: 110—112°) gespalten. Beim Erhitzen mit Wass Rohr auf 100° entsteht auch Bromamylen, daneben aber Hexerinsäure $C_6H_{12}O_4$ und d Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$.

3. **Tetrabromcapronsäure** $C_6H_8Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Sorbinsäure und l (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 323). — *Darstellung.* 1 Thl. Sorbinsäure wird mit 10 CS_2 übergossen und allmählich 1,43 Thl. Brom eingetragen. Die nach mehrstündigem S abgeschiedenen Krystalle werden mit CS_2 gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystal (KACHEL, FITTIG, *A.* 168, 277). — Monokline Krystalle (aus Alkohol), in kaltem W fast unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol. Schmelzp.: 183°. Durch Natriumamalgam

...nächst alles Brom ...zogen: es entsteht Sorbinsäure und dann Hydrosorbinsäure. — ...ird von Wasser bei 100° nicht zersetzt, leicht aber von Alkalien (FITTIG, *A.* 200, 58). ...im Kochen der Sä...e mit Wasser und $BaCO_3$ entweicht Akrolein (?). — Die Salze ...rystallisiren gut, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser in Brommetall, freie ...trabromcapronsäure, HBr u. s. w.

Salze: KACHEL, FITTIG. — $NaC_6H_7Br_4O_2 + 2H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und ...kohol, fast unlöslich in concentrirter Sodalösung (Gewinnung der Tetrabromcapronsäure aus den ...tterlaugen; charakteristisches Salz). — $Ca\bar{A}_2 + 7H_2O$. Große, glänzende Blättchen. — ...$\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, in kaltem Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz.

Bromönanthsäure $C_7H_{13}BrO_2 = CH_3.(CH_2)_4.CHBr.CO_2H$.

Bildung. Aus Oenanthsäure und Brom (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 83). — Flüssig; siedet ...ht unzersetzt (HELMS, *B.* 8, 1168); Siedep.: 250° (CAHOURS).

Dibromcaprinsäure $C_{10}H_{18}Br_2O_2$.

Bildung. Aus Amydecylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ und Brom (HALL, SCHOOP, *B.* 12, 194). — Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser. ...rsetzt sich beim Kochen mit Wasser und noch vollständiger mit Alkalien; dabei tritt ...n bromhaltiges Oel auf, aber keine Kohlensäure.

Tetrabrommyristinsäure $C_{14}H_{24}Br_4O_2$.

Darstellung. Durch Vereinigung von Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$ mit Brom (MASINO, *A.* 202, ...). — Wenig beständig. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in HBr und Di...myristolsäure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$.

Brompalmitinsäuren.

1. **Dibrompalmitinsäure** $C_{16}H_{30}Br_2O_2$. a. Aus Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 24). — Amorphe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien ...r Alkohol. Schmelzp.: 29°. Die Salze sind amorph. Beim Erwärmen mit alkoholi...em Kali entsteht Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$, beim Erhitzen mit alkoholischem ...i auf 170° Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien wird ...oxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ gebildet. Silberoxyd erzeugt Oxyhypogäsäure $C_{16}H_{30}O_3$.

b. Aus Gaïdinsäure $C_{16}H_{30}O_2$ und Brom (SCHRÖDER). — Krystallisirt, giebt mit ...koholischem Kali Palmitolsäure.

2. **Tribrompalmitinsäure** $C_{16}H_{29}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromhypogäsäure und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 27). — Gelblich-weiße, amorphe Masse. Schmelzp.: 39°. Geht beim ...en mit alkoholischem Kali in die Säure $C_{16}H_{27}BrO_2$ über.

3. **Tetrabrompalmitinsäure** $C_{16}H_{28}Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ ...d Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 29). — Hellgelbe Krystallblättchen.

Bromstearinsäuren.

1. **Bromstearinsäure** $C_{18}H_{35}BrO_2$ (OUDEMANS, *J.* 1863, 334). *Bildung.* Aus Stearin...e, Brom und Wasser bei 130—140°. — Amorph; Schmelzp.: 41°; spec. Gew. = 1,0653 ...20°. Die Säure zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit wässrigem Alkali. Das ...salz zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in AgBr und eine Säure $C_{18}H_{34}O_2$. — ...$C_{18}H_{34}BrO_2$. Krystalle (aus Alkohol).

2. **Dibromstearinsäure** $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ (OVERBECK, *A.* 140, 42). a. Aus Oelsäure ...$H_{34}O_2$ und Brom. — Schweres, gelbes Oel. Alkoholisches Kali zerlegt die Säure schon ...der Kälte in HBr und Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. Beim Erhitzen mit 4 Mol. alkoholi...em Kali auf 100° entsteht Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Mit Silberoxyd und Wasser gekocht ...t Dibromstearinsäure Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ und Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.

b. Aus Elaïdinsäure und Brom (BURG, *J.* 1864, 341; OVERBECK, *A.* 140, 61). — ...ystallinisch; Schmelzp.: 27°. Geht durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure ...er. Alkoholisches Kali wirkt erst bei höherer Temperatur ein und liefert Stearolsäure. Das Baryumsalz ist gummiartig, in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar.

3. **Tribromstearinsäure** $C_{18}H_{33}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ und ...m (OVERBECK). — Oelig.

4. **Tetrabromstearinsäure** $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ (OVERBECK). *Bildung.* Aus Stearolsäure ...d Brom an der Sonne. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 70°.

Brombehensäuren.

1. **Dibrombehensäure** $C_{22}H_{42}Br_2O_2$. a. Aus Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ und Brom (HAUSKNECHT, *A.* 143, 40; OTTO, *A.* 135, 226). — Krystallwarzen; Schmelzp.: 42—43°.

Geht mit Natriumamalgam in Erucasäure über. Alkoholisches Kali entzieht in der 1 Mol. HBr unter Bildung von Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$; bei 150° entsteht Beh säure $C_{22}H_{40}O_2$. Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser werden Oxyerucasäure $C_{22}H$ und Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ gebildet.

Salze: OTTO. — $Ba(C_{22}H_{41}Br_2O_2)_2$. Schmieriger Niederschlag. — $Pb\bar{A}_2$. Pflaster Niederschlag. Löst sich in viel heißem, absoluten Alkohol und scheidet sich daraus in kl Krystallen ab.

b. Aus Brassidinsäure und Brom (HAUSSKNECHT). — Krystallisirt aus Alk Schmelzp.: 54°. Natriumamalgam wirkt langsam ein und erzeugt Brassidinsäure. Koch alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung; erst bei 210—220° wird Behenolsäure bildet.

2. **Tribrombehensäure** $C_{22}H_{41}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromerucasäure und I (HAUSSKNECHT). — Schmelzp.: 31—32°. Durch alkoholisches Kali wird leicht ein HBr abgespalten.

3. **Tetrabrombehensäure** $C_{22}H_{40}Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ Brom (HAUSSKNECHT). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 77– Geht durch Natriumamalgam langsam in Erucasäure (?) über.

3. Jodirte Fettsäuren.

Diese Säuren können nicht durch direktes Jodiren der Fettsäuren gewonnen we Man erhält sie: 1) durch Anlagerung von HJ an ungesättigte Säure $C_4H_6O_2 + H$ $C_4H_7JO_2$; 2) aus mehratomigen Säuren durch Behandeln mit HJ (oder PJ_3): $C_3H_6(O$ $+ HJ = C_3H_5JO_2 + H_2O$; 3) die Ester der gebromten Säuren setzen sich mit K in KBr und Ester der jodirten Säuren. Durch Jodwasserstoffsäure wird in denselben Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht (KEKULÉ, *A.* 131, 223). $C_2H_3JO_2 + HJ = C$ $+ J_2$. — Gegen Wasser verhalten sich die jodirten Säuren wie die gebromten.

1. Jodessigsäuren.

1. **Monojodessigsäure** $C_2H_3JO_2 = CH_2J.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von I säureanhydrid mit $(C_2H_3O_2)_2JCl$ (S. 216) auf 100° (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, $(C_2H_3O)_2O + (C_2H_3O)_2JCl = C_2H_3JO_2 + C_2H_3OCl + C_2H_3O_2.CH_3 + CO_2$; durch legen des jodessigsauren Aethyls mit concentrirtem Barytwasser (PERKIN, DUPPA 112, 125). — *Darstellung.* Man kocht Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (SCHÜTZENBERGER *Z.* 1868, 484). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 82°, zersetzt sich bei stärkerem Erhi

Salze: PERKIN, DUPPA. — $Ba(C_2H_2JO_2)_2$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser $Pb\bar{A}_2$. Vierseitige Prismen.

Aethylester $C_2H_5.C_2H_2JO_2$. *Darstellung.* Bromessigester oder Chloressigester (KEK KJ und 3 Vol. Alkohol bleiben einige Stunden in der Wärme stehen (P., D.). — Siedep.: bis 180° (BUTLEROW, *B.* 5, 479). — Setzt sich mit Jodäthyl bei 230° in Essigäther Aethylenjodür um. $C_2H_2JO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_4J_2$ (ARONS KRAMPS, *B.* 13, 489). — Mit Methylsulfid entsteht Methylthioglykolsäureester, nur langsam in Thiodiglylsäureester übergeht. — I. $J.CH_2.CO_2.C_2H_5 + (CH_3)_2S = S($ $CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$, — und II. $S(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = S($ $CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3.J$ (LETTS, *J.* 1878, 685).

Amid $C_2H_2JO.NH_2$. *Bildung.* Man lässt eine alkoholische Lösung von C acetamid einige Tage mit festem KJ stehen (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871 — Prismen (aus Wasser).

Aldehyd $CH_2J.CHO$ (GLINSKY, *Z.* 1868, 618). *Bildung.* Beim Kochen von C aldehyd mit Jodkaliumlösung. — Bräunliche Flüssigkeit, nicht destillirbar. Zersetzt beim Erhitzen mit Wasser. Wird durch Salpetersäure zu Jodessigsäure oxydirt.

2. **Dijodessigsäure** $CHJ_2.CO_2H$ (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 351). Dibromessig Aethyl setzt sich mit KJ und Alkohol in dijodessigsaures Aethyl $C_2H_5.C_2HJ_2O_2$ Dies ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Ammoniak rasch in Dijodaceta $(C_2HJ_2O)NH_2$ umgewandelt wird. Dijodessigsaures Aethyl wird schon in der Kälte d Kalkmilch verseift. — Die freie Säure bildet schwefelgelbe, in Wasser wenig lös Krystalle. — $Ba(C_2HJ_2O_2)_2$. Blaßgelbe Rhomboëder, in Wasser mäßig löslich.

2. Jodpropionsäuren.

α-**Jodpropionsäure** $C_3H_5JO_2 = CH_3.CHJ.CO_2H$ (WICHELHAUS, *A.* 144, *Bildung.* Aus Milchsäure und PJ_3. — Dickes Oel, in Wasser kaum löslich.

-Jodpropionsäure $CH_2J.CH_2.CO_2H$ (BEILSTEIN, *A.* 120, 226; 122, 366). *Bildung.* Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ und PJ_3; aus Akrylsäure $C_3H_4O_2$ und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 130° (WISLICENUS, *A.* 166, 1). — *Darstellung.* 52 ccm wässriger säure (spec. Gew. = 1,26) werden mit 100 g PJ_3 in kleinen Antheilen versetzt. Nach Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Verlauf man erhitzt, um eine zweite, r heftige Reaktion hervorzurufen. Das Produkt wird mit Ligroïn oder CS_2 ausgeschüttelt MEYER, *A.* 191, 284).

glänzende Krystallblätter, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem. rst leicht löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 82°. Silberlösung scheidet in der Kälte AgJ ab. HJ reducirt bei 180° zu Propionsäure, ebenso Natriumam (MOLDENHAUER, *A.* 131, 328). Zerfällt beim Destilliren mit Bleioxyd in HJ krylsäure (BEILSTEIN). Beim Kochen mit viel Wasser werden Hydrakrylsäure und Akrylsäure gebildet; bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Hydrakrylsäure), und bei längerer Einwirkung Parakrylsäure $C_3H_4O_2$.

ethylester $C_2H_5.C_3H_4JO_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von β-Jodpropionsäure kohol und wenig Schwefelsäure (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 167). Das Behandeln der mit Alkohol und Salzsäure (WICHELHAUS, *B.* 1, 25; WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 129) ein chlorhaltiges Produkt, indem gleichzeitig Jodäthyl auftritt. — Siedep.: 160—170° KOWITSCH); 200° (WICHELHAUS).

buttersäuren.

-Jodbuttersäure $C_4H_7JO_2 = CH_3.CH_2.CHJ.CO_2H$. *Bildung.* Crotonsäure det sich mit rauchender HJ bei 100°. Es entsteht vorwiegend α-Jodbuttersäure wenig β-Säure (HEMILIAN, *A.* 174, 324). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 110° n, *B.* 9, 1194).

ethylester $C_2H_5.C_4H_6JO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäureester mit d Alkohol (HELL, *B.* 6, 29). — Schwachgelbliche Flüssigkeit, siedet unter geringer zung bei 190—192°.

-Jodbuttersäure $CH_3.CHJ.CH_2.CO_2H$ entsteht neben der α-Säure aus Crotonsäure U. — Flüssig (FITTIG).

odisobuttersäure $(CH_3)_2.CJ.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Methakrylsäure und raur Jodwasserstoffsäure bei 0° (FITTIG, PAUL, *A.* 188, 58). — Krystallisirt aus CS_2 in, aus conc. HJ in grofsen Prismen. Schmelzp.: 36°. In Wasser schwer löslich.

valeriansäuren $C_5H_9JO_2$.

ydrojodtiglinsäure $(CH_3.CH_2).CJ(CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Tiglinsäure , und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte (SCHMIDT, BERENDES, , 115; *B.* 12, 255). — Krystallnadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in L. Schmelzp.: 86,5°. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Geht beim Be mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Methyläthylessigsäure über. Zerfällt berlösung schon in der Kälte in HJ und Tiglinsäure.

ydrojodangelikasäure. *Bildung.* Aus Angelikasäure. Angelikasäure versich mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte zu einer Säure $C_5H_9JO_2$, Prismen krystallisirt, bei 46° schmilzt und in Wasser viel leichter löslich ist als odtiglinsäure $C_5H_9JO_2$. Gegen Wasserstoff und Silberlösung verhält sie sich aber ie Letztere. Neben Hydrojodangelikasäure bildet sich etwas Hydrojodtiglinsäure. lt man Angelikasäure mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,96, so wird der Säure $C_5H_9JO_2$ (Schmelzp.: 46°) eine erhebliche Menge der Säure $C_5H_9JO_2$ lzp.: 86,5°) gebildet (SCHMIDT, *B.* 12, 255).

normalcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$.

ldung. Beim Vermischen von 1 Vol. Hydrosorbinsäure mit 1½ Vol. bei 0° ger Jodwasserstoffsäure scheidet sich rasch die Säure $C_6H_{11}JO_2$ ab (FITTIG, *A.* 200, Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam malcapronsäure über. Dieselbe Säure scheint bei der Einwirkung von HJ auf säure $C_6H_8O_2$ zu entstehen.

romjodstearinsäure $C_{18}H_{33}Br_2JO_2$.

ldung. Aus Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$ und Brom (CLAUS, *B.* 10, 1917).

4. Cyanfettsäuren.

Die cyanirten Säuren entstehen aus den gechlorten oder gebromten Säuren du Umsetzung mit KCy. Nur das Anfangsglied, die Cyanameisensäure, wird auf eine l sondere Art gewonnen. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen die cyanirten Säuren in I und zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. — $C_nH_{2n}.CN.CO_2H + 2H_2O = NH_3 + C_nH_{2n}(CO_2$

1. Cyanameisensäure (Cyankohlensäure) $C_2HNO_2 = CN.CO_2H$.

Nur die Ester dieser Säure existiren. Sie entstehen aus den Estern der Oxaminsä durch Wasserentziehung. $NH_2.C_2O_2.O.CH_3 = CN.CO_2.CH_3 + H_2O$. (WEDDIGE, *J. pr.* 10, 193). Es sind Flüssigkeiten, welche sich direkt mit H_2S verbinden und durch Wa in Alkohole, CO_2 und HCN zerfallen.

Methylester $CH_3.C_2NO_2$. Stechend ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: bis 101°.

Aethylester $C_2H_5.C_2NO_2$. *Darstellung.* Man destillirt gleiche Theile Oxamet $NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$ und P_2O_5. — Gleiche Moleküle Oxamethan und PCl_5 werden gemischt, die aktion durch sehr gelindes Erwärmen hervorgerufen und hierauf das doppelte Volumen Lig zugegeben. Der gefällte Niederschlag $CCl_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$ wird gepresst, getrocknet und des (WALLACH, *A.* 184, 12). — Siedep.: 115—116°; leichter als Wasser und darin unlösl Zerfällt langsam mit Wasser, rasch durch Alkalien, in Alkohol, CNH und CO_2. kalter concentrirter Salzsäure in Berührung tritt Zerlegung in NH_4Cl, $C_2H_5.OH$ Oxalsäure ein. Ammoniak wirkt lebhaft ein nach der Gleichung: $C_2H_5.CN.CO_2 + 2NH$ $NH_4.CN + CO(NH_2).OC_2H_5$ (Urethan). Ebenso verhalten sich organische Basen. W der Ester mit trocknem Salzsäuregas gesättigt oder mit Brom versetzt und dann 100° erhitzt, so geht er in polymeren paracyanameisensauren Ester über. alkoholische Lösung des Esters wird durch Zink und wenig concentrirter Salzsäure Amidoessigsäure $C_2H_5NO_2$ reducirt: $C_2H_5.CN.CO_2 + H_2O + H_4 = C_2H_5.OH + CH_2(NH_2)$ CO_2H (WALLACH).

Isobutylester $C_4H_9.C_2NO_2$. Siedep.: 146°.

Cyanameisensäure-Amid $C_2N_2H_2O = (CN)_2.H_2O = CN.CO.NH_2$. *Bildung.* 98 centige Essigsäure wird mit Cyangas gesättigt und dann einige Stunden auf 100° erwä Nach mehrmonatlichem Stehen wird vom gebildeten Oxamid abfiltrirt und das Fi über Aetzkalk im Exsiccator verdunstet (BEKETOW, *Ж.* 7, 99). — Tafeln, leicht lö in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 60°. Zerfällt bei 120° in Blausäure und Cya säure: $3C_2N_2H_2O = 3CNH + C_3N_3H_3O_3$. Geht durch concentrirte Salzsäure allmä in Oxamid über. Zerfällt beim Kochen mit Silberlösung nach der Gleichung: C_2N_2H $+ AgNO_3 + H_2O = AgCN + NH_4NO_3 + CO_2$.

Paracyanameisensäure $(CN.CO_2H)x$ (WEDDIGE). Der Aethylester dieser S entsteht, wenn cyanameisensaures Aethyl mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt wird.

Paracyanameisensaures Aethyl krystallisirt aus reinem Alkohol in kleinen Na aus der salzsauren Flüssigkeit in sechsseitigen Prismen. Fast unlöslich in kaltem, s löslich in heifsem Alkohol, noch weniger in Aether oder Wasser. Schmelzp.: 165°. destillirbar und nicht sublimirbar. Concentrirte Mineralsäuren oder kochende Alk zerlegen den Ester in Alkohol, NH_3 und Oxalsäure.

Versetzt man den Ester mit Kalilauge in der Kälte, so entsteht das Kaliu der Paracyanameisensäure. Die freie Säure kann daraus durch Salzsäure g werden. Sie bildet ein in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver; Kohlensäure aus Carbonaten aus. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3 und O säure. Schmilzt über 250° unter Zersetzung. — $(KC_2NO_2)x$. Lange Nadeln; zersetzt beim Kochen mit Wasser. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläg Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, löslich in NH_3 und daraus durch HNO_3 fällb

Methylester $(CH_3.CN.CO_2)x$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J, oder cyanameisensaurem Methyl und Salzsäuregas. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154°.

Isobutylester $(C_4H_9.CN.CO_2)x$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 158°.

Amid $[(CN.CO)NH_2]x$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem A moniak. — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmel Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in NH_3 und Oxalsäure.

Methylamid $[(CN.CO).NCH_3.H]x$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholis Methylamin. — Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. Schmilzt bei unter Zersetzung.

2. Cyanessigsäure $CH_2(CN).CO_2H$.

Bildung. Chloressigester setzt sich beim Kochen mit Cyankaliumlösung um in KCl und Cyanessigester (KOLBE, MÜLLER, *A.* 131; 348, 350). — *Darstellung.* 250 g Chloressigester werden mit 300 g KCy und 1200 g H_2O so lange gekocht, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist. Die Lösung wird genau neutralisirt, im Wasserbade concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Säure wird in Wasser gelöst, mit $PbCO_3$ geschüttelt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann vorsichtig concentrirt (...AVES, *A.* 143, 201). — Krystallisirt; Schmelzp.: 55° (HOFF, *J.* 1875, 528). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Acetonitril. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein. Brom wirkt bei gelindem Erwärmen auf wässrige Cyanessigsäure ein und bildet CO_2, HBr und Dibromacetonitril. $CH_2.CN.CO_2H + Br_4 = CBr_2CN.CO_2H + HBr = CBr_2H.CN + CO_2 + HBr$. Daneben entstehen $CHBr_3$ und NH_4Br (HOFF, *B.* 7, 1383 und 1571). Durch Zink und Schwefelsäure zerfällt Cyanessigsäure in Essigsäure und Blausäure, resp. in NH_3 und Ameisensäure (WHEELER, *Z.* 1867, 69).

Salze: MEVES. Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich. $KC_3H_2NO_2$. Zerfliefslich. — ... (bei 100°). Krystallisirt schwer. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Un...liche Krystalle. — $Hg\bar{A}_2.2HgO$. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des Amoniak...salzes mit $Hg(NO_3)_2$. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Spiefsige Krystalle. — $Cu\bar{A}_2$. Kleine grüne Nadeln; in Wasser weniger löslich als die anderen Salze. — $Ag\bar{A}$. Gelber leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2N_2O_2$. Siedep.: 207° (HOFF).

Chlorid $CH_2(CN).COCl$. *Bildung.* Aus Cyanessigsäure und PCl_5 (MULDER, *Bl.* ..., 533).

Bromid $CH_2(CN).COBr$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren Bromessigsäurenitril, aus gebromtem Bromacetyl und AgCy bei 100° (HÜBNER, *A.* 131, 66). — Schwerer löslich in Aether (oder $CHCl_3$) als die isomere Verbindung. Nadeln, dem regulären System angehörend. Zerfällt mit Wasser in HBr und Cyanessigsäure.

Amid $CH_2.(CN).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und NH_3 (HOFF). — Krystalle; Schmelzp.: 105°.

Aldehyd $CH_2(CN).CHO + CH_2Cl.CHO$. (Siehe S. 260.)

Bromcyanessigsäure $CHBrCN.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromessigester mit alkoholischem KCy (PETRIEW, *Z.* 10, 160). — Flüssig. Geht beim Kochen mit Aetzkali in Tartronsäure $C_3H_4O_5$ über.

Cyanpropionsäure $C_4H_5NO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_2H_4(CN).CO_2H. + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bildung. Bei der Oxydation von Wolle durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (WANKLYN, COOPER, *Phil. Mag.* [1879] [5] 7, 356). — *Darstellung.* Man erhitzt 100 g ...er Wolle mit 300 g KHO und 1 Liter Wasser im Wasserbade, fügt zur erhaltenen Lösung ... 1 Liter Wasser und dann allmählich 400 g $KMnO_4$ hinzu. Man filtrirt, neutralisirt das Filtrat ... mit H_2SO_4 und verdunstet zur Abscheidung von K_2SO_4. Aus dem Filtrat vom Kaliumsulfat fällt man durch wenig Alkohol Kaliumoxalat. Nun wird zum Syrup verdunstet, 20 g Schwefelsäure vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann (500 ccm) Alkohol (...%) zugegeben. Die alkoholische Lösung der freien Säure übersättigt man schwach mit Baryt, verdunstet zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt das Baryumsalz durch ... eines gleichen Volumens Alkohol (84%) aus. — Amorph, gelb, erweicht bei 100°. ... bei 140° wasserfrei. Zersetzt sich oberhalb 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Chamäleonlösung nur langsam angegriffen. Zerfällt beim Glühen mit Aetzkali in Oxalsäure und Aethylamin. $C_4H_5NO_2 + 2KHO = K_2.C_2O_4 + C_2H_5.NH_2$. ...irt stark sauer. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol.

$KC_4H_4NO_2 + 5H_2O$. Fest, durchsichtig. Hält bei 190° noch $1H_2O$ zurück. $Mg\bar{A}_2 + ...H_2O$. — $Ca\bar{A} + 2H_2O$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wässrigen Lösung durch ein gleiches Volumen Alkohol (84%) gefällt. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Farbloses Pulver. Verliert bei 160—170° $1H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich in ...0 Thln. Alkohol (40%). — $Ba(C_4H_4NO_2).Ba(OH)_2.3H_2O$ (bei 115°). *Bildung.* Beim Fällen des neutralen Baryumsalzes mit Barythydrat und Alkohol (84%). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). ...er Niederschlag. — $Ag\bar{A} + \frac{1}{4}H_2O$ (bei 100°). Niederschlag. — $2Ag\bar{A}.AgOH + H_2O$ (bei ...°). Durch Fällen des basischen Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

Perchlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccsäure) $CCl_2(CN).CCl_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Perchlorbernsteinsäureester und Ammoniakgas (MALAGUTI, *A. ch.* [3] ..., 72). — Vierseitige Säulen; Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Starke Säure. — Das Ammoniaksalz zersetzt sich bei 100° unter Abscheidung von CO_2 und NH_4Cl. Es hinterbleibt das Amid $C_2Cl_4(CN).CO.NH_2$.

Dasselbe krystallisirt in Nadeln. Schmilzt bei 86—87°. Löst sich sehr wenig in ka leicht in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt Kali erst beim Kochen Ammoniak.

4. Cyanbuttersäure $CH_3.CH_2.CH(CN).CO_2H$.

Der Aethylester der normalen α-Cyanbuttersäure wird aus α-Brombu säureester, Alkohol und $HgCy_2.2KCy$ bei 130° erhalten (MARKOWNIKOW, *A.* 182, — Flüssig; siedet bei 208,4—209,4° (cor.) fast unzersetzt. Spec. Gew. = 1,009 be Zerfällt mit Salzsäure bei 100° in NH_4Cl, C_2H_5Cl und Isopyroweinsäure.

Bromcyanbuttersäure $C_4H_6Br(CN)O_2 = CH_3.CH_2.CBr(CN).CO_2H$ (?). *Bild* Der Aethylester der zweifachgebromten Buttersäure wird mit wässrigem Cyankalium kocht. Man säuert mit Salzsäure an, verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit A aus (WERIGO, EGHIS, *Ж.* 7, 143). — Erstarrt über Schwefelsäure krystallinisch. beim Kochen mit Kali in eine Säure $C_5H_8O_5$ über.

5. Rhodanfettsäuren.

Die Ester der gechlorten Fettsäuren setzen sich leicht mit Rhodankalium um (Hen Da die Rhodangruppe CNS sich entweder vermittelst des Schwefels oder des Stick an den Kohlenstoff anlagern kann, so sind zwei Reihen isomerer Säuren möglich, abgesehen von polymeren Modifikationen (vergl. Senföle).

$CH_2.(S.CN).CO_2H$	$CH_2.(N.CS).CO_2H$
Rhodanessigsäure	Senfölessigsäure.

1. Rhodanameisensäure $S(CN).CO_2H$.

Rhodanameisenester-Alkoholat $C_6H_{11}NSO_3(CNS.CO_2.C_2H_5.C_2H_5.OH—NH\genfrac{}{}{0pt}{}{CS.O}{CO_2.}$

Darstellung. Aequivalente Mengen $NH_4.CNS$ und Chlorameisenester werden mit dem gl Gewicht absoluten Alkohols zusammengebracht. Nach beendeter Reaktion wird der Salmia filtrirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (DELI *J. p.* [2] 10, 118; vergl. HENRY, *J. p.* [2] 9, 464). — Prismatische Krystalle, unlösli Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 43—44°. Nicht unzersetzt flü bei der Destillation tritt Schwefeläthyl auf. Zerfällt mit Kalilauge (oder NH_3) in Kl K_2CO_3 und Alkohol. Die alkoholische Lösung des Esters reagirt deutlich sauer. setzt man dieselbe mit verdünntem, alkoholischem Kali, so fällt ein Nieders $C_6H_{10}KNSO_3$ aus, welcher aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt. D Kalisalz ist in Wasser äufserst löslich, schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus s wässrigen Lösung fällen Säuren den unveränderten Ester $C_6H_{11}NSO_3$.

2. Rhodanessigsäure $C_3H_3NSO_2 = CH_2(S.CN).CO_2H$.

Bildung. Aus chloressigsauren Salzen und Rhodankalium entstehen Salze der l danessigsäure (CLAESSON, *B.* 10, 1347). — Die freie Säure erhält man durch schütteln einer mit verdünnter H_2SO_4 versetzten Lösung ihrer Salze in der Kälte Aether. Sie ist ein dickflüssiges Oel, das bei gelindem Erwärmen in eine feste, mere Form übergeht. Letztere ist in siedendem Wasser schwer löslich und krystal daraus in Nadeln. — Rhodanessigsäure nimmt äufserst leicht Wasser auf und geh Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3$ über. Beim Versetzen ihrer Alkalisalze mit Sil Quecksilber- oder Kupferlösung entstehen thioglykolsaure Salze. $C_3H_2NSO_2.Na + 2Ag$ $+ 2H_2O = C_2H_2O_2SAg_2 + NaNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$. Mit Kupferlösung ent nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag von schwarzem, thioglykolsaurem Ku oxydul $(C_2H_2O_2S)_2(Cu_2)_2$ (charakt.). — $Na.C_3H_2NSO_2 + H_2O$. Viereckige Prismen. $K\bar{A} + H_2O$. Grofse dünne rhombische Tafeln. In Wasser etwas leichter löslich als das Nat salz. Löslich in siedendem Alkohol. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba\bar{A}_2$. Krystallisirt bei derer Temperatur mit $4H_2O$ in schiefwinkligen Tafeln, bei höherer mit $1H_2O$ in langen eckigen Prismen. — $Mn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2NSO_2$. *Bildung.* Durch 12stündiges Kochen von C essigester mit Rhodankalium und absolutem Alkohol (HEINTZ, *A.* 136, 223). Der kohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lö verdunstet. Das Zurückbleibende destillirt man im Vacuum, wo bei 180—200° Rho essigsäureester übergeht, zurück bleibt der polymere Pseudorhodanessigester. — Fl siedet nicht unzersetzt bei 220°; spec. Gew. = 1,174 (H.); Siedep.: 225° (C.). Destilliren mit Phosphorsäure erhält man Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$ und Thi kolsäureester $CH_2.(SH).CO_2.C_2H_5$ (Siedep.: 156—158°). Beim Kochen mit verdü

säure entsteht Carbaminthioglykolsäure, mit concentrirter Salzsäure aber Senfölessigs. Beim Erhitzen des Esters mit C_2H_5J oder C_2H_5Br auf 120° bildet sich Rhodan- und Jod- oder Bromessigsäure.

Pseudorhodanessigester $(CH_2.(SCN).CO_2C_2H_5)_x$. In kochendem Wasser kaum lös- Nadeln. Löslich in Alkohol. Schmelzp.: 80,5°. Sublimirt. Wird von kochender lauge oder Salzsäure nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entdas Salz einer in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Säure.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_3H_2NSO_2$. Siedet fast unzersetzt bei 255° (CLAESSON).

Amid $C_3H_2NSO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und conc. NH_3. — In Wasser Alkohol schwer löslich, lange Nadeln (CLAESSON).

Senfölessigsäure $C_3H_3NSO_2 = CO\langle{S.CH_2 \atop NH.CO}\rangle$ (LIEBERMANN, LANGE, *B.* 12, 1594). *Bildung.* Beim Kochen von Thiohydantoïn mit Salzsäure (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 6): $C_3H_4O + HCl + H_2O = CS.N.CH_2.CO_2H + NH_4Cl$. — Beim Kochen von Rhodanessigsäureester (besonders des Isoamylesters, CLAESSON) mit rauchender Salzsäure (HEINTZ). Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125—126° (CL.), 128° (H.). In heißem Wasser äußerst löslich, schwer in kaltem. Sublimirt. Sehr schwache Säure: ihre Salze werden theil schon durch Wasser zersetzt. Durch Salze schwerer Metalle wird die Säure nicht so leicht, wie die isomere Rhodanessigsäure, in Thioglykolsäure, CO_2 und NH_3 t. — $Ba(C_3H_2NSO_2)_2 + H_2O$. Viereckige Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. — Silber- und Quecksilbersalz sind unlöslich.

Rhodaninsäure $C_3H_3NS_2O = CS\langle{S.CH_2 \atop NH.CO}\rangle$ (LIEBERMANN, LANGE, *B.* 12, 1594). *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung (1 : 2) von 1 Mol. Chloressigsäure mit Rhodanammonium (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 1). $(NH_4.CNS)_2 + C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_3H_3NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl$. Gelbe, sechsseitige Prismen und Tafeln, sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. sauer. Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 168—170°. Fällt die Lösungen der Metalle, verbindet sich aber nicht mit Ammoniak. Wird durch fixe Alkalien Erhitzen leicht zersetzt. Schwache Oxydationsmittel erzeugen Farbstoffe (Rhodanh u. a.). — $Cu(C_3H_2NS_2O)_2 + H_2O$. Gelbgrüner amorpher Niederschlag. Aus seiner in heißer verdünnter Salzsäure krystallisiren goldgelbe Nadeln von $(C_3H_2NS_2O)_2.CuCl$.

Rhodaninroth $C_6H_5N_2S_3O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer siedend heißen Rhodaninsäurelösung mit Eisenchlorid fällt ein braunrother Niederschlag aus, den man über Schwefelsäure trocknet. Alkohol (von 90%) entzieht demselben das Rhodaninroth; zurück ein brauner, schwefelärmerer Farbstoff. Das Rhodaninroth ist ein braunrothes in heißem Wasser sehr wenig löslich, leichter in Alkalien, mit rother Farbe.

6. Nitrofettsäuren.

Die direkte Nitrirung der Fettsäuren soll nur bei den höheren Homologen (Isovaleriansäure, Stearinsäure) möglich sein. Nach neueren Versuchen von LEWKOWITSCH (*J.* 0, 161) entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Capron- und Stearinsäure Nitroderivate. Nitrosäuren erhält man nur aus gewissen halogensubstituirten Fettmit Silbernitrit und bei einigen (complicirten) Oxydationen mit Salpetersäure (siehe Capronsäure). Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone gebildeten Körper sind nicht Nitrosäuren, sondern Dinitrocarbüre $C_nH_{2n-1}(NO_2)_2$ (CHANCEL, 503). — Von Nitrosoderivaten ist zur Zeit nur die Nitrosopropionsäure bekannt.

Nitroessigsäure $CH_2(NO_2).CO_2H$.

Existirt nicht im freien Zustande. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Chloressigsäure entstehen nur die Zersetzungsprodukte der Nitroessigsäure: $CH_2Cl.CO_2K + \dots = CH_2(NO_2).CO_2H + KCl$ und $CH_2(NO_2).CO_2H = CH_3(NO_2)$ (Nitromethan) $+ CO_2$.

Nitroessigsäureäthylester $CH_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromessigester Silbernitrit (FORCRAND, *Bl.* 31, 536). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 152°. Spec. Gew. = 1,133 bei 0°. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Amidoessigsäure über.

Metallsäure $C(NO_2)H_2.CN$. Die freie Säure existirt nicht, sondern nur ihre Salze. Metallsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure: sie bildet neutrale, saure und Salze. Neutrale Salze der Alkalien z. B. $C_2(NO_2)K_2N$ existiren jedoch nicht: bei

der Darstellung derselben tritt sofort totale Umlagerung ein. Der Ausgangspunkt knallsauren Salze ist das Knallquecksilber $C_2(NO_2)HgN$, das zum Füllen der Z hütchen, Dynamitpatronen u. s. w. eine ausgedehnte Anwendung findet.

Darstellung des Knallquecksilbers. 3 Thle. Quecksilber werden in 36 Thln. Salp säure (1,345) in einem großen Kolben kalt gelöst. Die Lösung des Quecksilbers wird in 17 T Weingeist (90—92°) und diese Mischung wieder zurück in den großen Kolben gegossen. nach einiger Zeit eintretende stürmische Reaktion mäßigt man durch Zugießen von 17 T Weingeist. Das ausgeschiedene Knallquecksilber wird aus heißem Wasser umkrystallisirt (Li *A.* 95, 284). Zur Reinigung kann man auch das Knallquecksilber in KCy lösen und die Lö durch eine verdünnte Säure fällen (STEINER, *B.* 9, 787).

Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Oktaëdern, aus Wasser in Nadeln der Formel $C_2N_2HgO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (SCHISCHKOW, *A.* 97, 54). Sehr wenig in kaltem W löslich, leichter in heißem. Explodirt durch Erhitzen, Reiben oder Schlagen und l Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure. Kalilauge scheidet beim Kochen Qu silberoxyd ab. Beim Kochen mit Wasser und Zink oder Kupfer wird Quecksilber ge und Knallzink oder Knallkupfer gebildet. Chlor zu unter Wasser befindlichem K quecksilber geleitet, erzeugt CNCl, $HgCl_2$ und Chlorpikrin (KEKULÉ, *A.* 101, 206); Brom erhält man Dibromnitroacetonitril (KEKULÉ, *A.* 105, 281). Beim Kochen mit NH_4Cl oder NaCl entsteht fulminursaures Salz. Zerfällt durch Schwefelwasser (und Wasser) nach der Gleichung: $C_2N_2HgO_2 + 2H_2S = NH_4.CNS + HgS + CO_2$ (Kek Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff zu unter Aether befindlichem Knallquecksi so entstehen HgS, das Amid der Nitrothioessigsäure $CH_2(NO_2).CSNH_2$ und das Oxalsäure und $NH_4.CNS$ (STEINER). Knallkupfer in Gegenwart von NH_3 mit H_2S handelt, liefert Harnstoff und Rhodanammonium (GLADSTONE, *A.* 66, 1). Ammoniak bei 30—35° 4 Thle. Knallquecksilber; bei 60—70° tritt Zerlegung in HgO, Harn Guanidin und Fulmitriguanurat ein. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 70° in Röhren ent daneben Fulmitetraguanurat. Alkoholisches Ammoniak bildet bei 80° im Rohr fulmi saures Salz und Ammoniumcarbonat (STEINER, *B.* 8, 520, 1177; 9, 781).

Verbindungen des Knallquecksilbers (STEINER, *B.* 9, 786). $C_2HgN_2($ KCN. Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen Wasser. Verdünnte Mineralsäuren fällen freies Knallquecksilber. — $C_2HgN_2O_2.KCN$ kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. Wird beim Umkrystallisiren aus heißem W zum Theil in seine Componenten zerlegt. — $2C_2HgN_2O_2.KJ$. Blättchen; in Wasser lich (SCHISCHKOW).

Anwendungen des Knallquecksilbers. Die Sprengkraft des Knallquecksi ist viel bedeutender als jene des Pulvers, obgleich Letzteres bei der Explosion ein pelt so großes Volumen an Gasen entwickelt. Knallquecksilber schleudert Geschoss bis 30 mal höher, als ein gleiches Gewicht Pulver. 1 Pfund Knallquecksilber genügt Füllen von 40000 bis 57000 Zündhütchen. Dasselbe wird zu diesem Zweck in feuch Zustande mit Pulver oder Salpeter (oder Salpeter und Schwefel) vermischt, gekörnt, siebt und durch Maschinen in die Zündhütchen eingefüllt. Durch ein darauf gepre Kupferblättchen wird der Zündsatz im Hütchen festgehalten; oder man bedeckt Zündmasse mit einer Lösung von Mastix in Terpentinöl.

Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$. *Darstellung.* 1 Thl. Silber wird in 10 Thln. Salpeter (spec. Gew. = 1,36) gelöst und die Lösung in 20 Thln. Weingeist (85—90%) gegossen. Kleine Nadeln, löslich in 36 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 4, wenig in kaltem, leicht in Ammoniak. Noch explosiver als das Quecksilbersalz. D Chloralkalien wird nur die Hälfte des Silbers als AgCl gefällt, Salzsäure fällt je alles Silber unter totaler Zerlegung des Knallsäuremoleküls (GAY-LUSSAC, LIEBIG, A [2] 25, 285). — $C_2AgKN_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Knallsilber mit (1 Mol.) — Weiße längliche Blätter, löslich in 8 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — C_2AgNa Kleine Blättchen. — $C_2AgHN_2O_2$ fällt aus der wässrigen Lösung des Silberkaliumdoppel auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure pulverig nieder (LIEBIG).

Knallzink $C_2ZnN_2O_2$. *Darstellung.* 1 Thl. Knallquecksilber, 2 Thle. Zink und W bleiben in der Kälte stehen. — Rhombische Tafeln; (E. DAVY, *Berz. Jahresb.* 12, $C_2ZnN_2O_2.C_2BaN_2O_2$. *Bildung.* Aus Knallzink und Barytwasser. — Schwefelsäure den Baryt aus, und in Lösung bleibt saures Knallzink $(C_2HN_2O_2)Zn$, das sich mit Metalloxyden zu Doppelsalzen vereinigt (DAVY; FEHLING, *A.* 27, 130).

Fulminursäure $C_3H_3N_3O_3$ (LIEBIG, *A.* 95, 282; SCHISCHKOW, *A.* 97, 53; 101, *Bildung.* Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlor (oder Jod-)alkalien; beim hitzen von Knallquecksilber mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 80° (STE *B.* 9, 781). Bei der Einwirkung von KCl oder KJ auf Knallsilber entsteht kein minursaures Salz (SCHISCHKOW).

Die freie **Fulminursäure** erhält man aus dem Blei- oder Silbersalze mit H_2S, als undeutlich krystallinische in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Aus Alkohol stallisirt sie in kleinen Prismen. Sie verpufft bei 145°, zerlegt kohlensaure Salze und tzt sich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in NH_3, CO_2 u. a. Körper. rkalk bildet Chlorpikrin; mit Brom erhält man Dibromnitroacetonitril (KEKULÉ). Glühen mit Natronkalk entweichen nur $^2/_3$ des Stickstoffs als NH_3. Schwefelsäure gt Acetonitril, Salpeterschwefelsäure: Trinitroacetonitril. Einbasische Säure.

Ammoniaksalz $NH_4C_3H_2N_3O_3$. *Darstellung:* 60—75 g feuchtes Knallquecksilber werden 0—800 ccm H_2O und 60 ccm einer kalt gesättigten Salmiaklösung gekocht. Man fällt mit Ammoniak aus, filtrirt und dampft ein (LIEBIG). — Monokline Prismen, in kaltem etwas löslicher als das Kaliumsalz, unlöslich in Alkohol. — $KC_3H_2N_3O_3$. *Darstellung.* concentrirte kochende Lösung von 1 Thl. KCl werden allmählich 2 Thle. feuchtes Knallber eingetragen. Man filtrirt kochend heifs und zerlegt den beim Erkalten sich ausden Niederschlag durch H_2S (SCHISCHKOW). — Monokline Säulen, löslich in 10 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. Verpufft erst über 225°. — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. ine Prismen (L.) — Cuprammoniumsalz (charakteristisch) $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2.4NH_3$. *Bil-* Beim Kochen von Fulminursäure mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Dunkelblaue Prishr schwer löslich in Ammoniak, fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Lange sehr seidenglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in (L.).

thylester. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz, Alkohol und HCl (SCHISCHKOW). — unzersetzt siedende Flüssigkeit.

itroacetonitril $CH_2(NO_2).CN$ (Isomer mit Knallsäure). (STEINER, *B.* 9, 782). Beim en von fulminursaurem Ammoniak mit 5—6 Thln. Schwefelsäure entweicht leicht es Nitroacetonitril, das krystallisirt, etwas über 40° schmilzt, in Wasser ölige bildet und sich leicht in Alkohol löst. — Bleibt das Gemenge von fulminursaummoniak und H_2SO_4 längere Zeit stehen, so wird durch Wasser ein (polymeres) acetonitril gefällt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, in kochendem Wasser. Es wird von concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure ndert gelöst. Reagirt sauer, schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Zerfällt beim mit Baryt unter Entwickelung von NH_3 und CO_2. Einbasische Säure. Aus der en Lösung fällt Quecksilbernitrat flockiges $Hg(C_2HN_2O_2)_2$ (bei 100°).

nitroacetonitril $CH(NO_2)_2.CN$ (SCHISCHKOW, *A.* 101, 215; 119, 249; SCHISCHLÖSING, *A.* 104, 250). *Bildung.* Bei der Reduktion einer ätherischen Lösung nitroacetonitril mit trocknem H_2S entsteht das Ammoniaksalz des Dinitronitrils: $C(NO_2)_3CN + 4H_2S = CH(NO_2)_2CN.NH_3 + 2H_2O + S_4$. Durch Vermit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man das freie Dinitroitril als einen Syrup, aus welchem sich nach und nach wasserhaltige Tafeln aus. Durch rauchende Salpetersäure geht es in Trinitroacetonitril über. — Verbindet ekt mit Basen. — $CH(NO_2)_2.CN.NH_3$. Nadeln. Löst sich sehr leicht in Wasser, weniger hol. Es löst bei Kochhitze Silberoxyd und liefert Krystalle $CAg(NO_2)_2CN.NH_3$, die in Wasser wenig löslich sind. — $CK(NO_2)_2.CN$ und $CAg(NO_2)_2.CN$ krystallisiren.

initroacetonitril $C(NO_2)_3.CN$ (SCHISCHKOW, *A. ch.* [3] 49, 310). *Darstellung:* rsaures Natron wird in eine kalte Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und rauchende säure eingetragen. $C_4H_3N_3O_3 + 2HNO_3 = C_2(NO_2)_3N + CO_2 + NH_3 + H_2O$. — Campe Masse, sehr flüchtig. Schmelzp.: 41,5°, explodirt bei raschem Erhitzen auf 220°. urch Wasser, Alkohol und Alkalien zersetzt. Löst sich unverändert in Aether. Kochen mit Wasser entsteht Nitroformammoniak und $CO_2.C(NO_2)_2.CN + 2H_2O + CH(NO_2)_3.NH_3$. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von Trinitroacetonitril bernitrat $C_7H_{14}N_{10}Ag_4O_{13} = C(NO_2)_3.CN.Ag_2O.2NH_3 + 2NH_4NO_3$, das aus heifsem in gelben Nadeln krystallisirt.

bromnitroacetonitril $C_2Br_2N_2O_2 = CBr_2(NO_2).CN$ (KEKULÉ, *A.* 105, 281). *Dar-* Brom wird zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber gegossen und dann destillirt. stallisirt aus Alkohol oder Aether, worin es leicht löslich ist. Unlöslich in Wasser. p.: 50°; siedet nicht unzersetzt, kann aber mit Wasserdämpfen unzersetzt verwerden.

odnitroacetonitril $C_2J_2N_2O_2 = CJ_2(NO_2).CN$ (SELL, BIEDERMANN, *B.* 5, 89). *lung.* Knallquecksilber wird mit Aether übergossen und Jod hinzugefügt. — Krystalli- Aether in monoklinen Prismen. Schmilzt bei 86° unter geringer Zersetzung. cht löslich in Aether, Benzol u. s. w. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Blaud Methylamin.

Fulmitriguanurat $C_6H_{11}N_9O_3$ (STEINER, *B.* 8, 522; 9, 784). *Bildung.* Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Ammoniak auf 70° im zugeschmolzenen Rohr, neben Guanidin, Harnstoff und Fulmitetraguanurat. — Lange Nadeln, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure bei 150° vollständig in CO_2 und NH_3. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 120° CO_2 und Guanidin. Concentrirte Schwefelsäure liefert Nitroacetonitril. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Metalloxyden — $C_6H_9Ag_2N_9O_3$.

Fulmitetraguanurat (STEINER) $C_7H_{13}N_{11}O_3 = C_6H_{11}N_9O_3 + CN.NH_2$. *Bildung.* Aus Knallquecksilber und wässrigem Ammoniak bei 60—70°. Wird die ammoniakalische Lösung (vom Hg und HgO) abfiltrirt und verdunstet, so scheidet sich zunächst ein Quecksilbersalz ab, aus dem durch H_2S amorphes Fulmitetraguanurat gewonnen wird. Das Filtrat vom Quecksilbersalz wird weiter verdunstet und dann mit HCl schwach angesäuert, wobei in kleinen Nadeln krystallisirtes Fulmitetraguanurat erhalten wird. Dasselbe verhält sich gegen alkoholisches Ammoniak und Schwefelsäure wie Fulmitriguanurat.

2. Nitropropionsäure $C_3H_5NO_4 = C_2H_4(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von Butyron mit Salpetersäure (CHANCEL, *A.* 52, 64, 331). Ist nach CHANCEL (*Bl.* 31, 503) Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$. — *Darstellung:* 10—20 g Butyron werden in einer geräumigen Retorte mit ebenso viel concentrirter käuflicher Salpetersäure erwärmt (KURTZ; *A.* 161, 208). — Schweres gelbes Oel, in Wasser unlöslich; löslich in Alkohol.

$K.C_3H_4NO_4 + H_2O$. Seidenglänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Detonirt durch den Schlag, verpufft beim Erhitzen (KURTZ). — Das Ammoniaksalz krystallisirt. Das Silbersalz explodirt bei 100°; beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel.

β-Nitropropionsäure $CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schütteln einer gekühlten, wässrigen Lösung von β-Jodpropionsäure mit Silbernitrit (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 169). — Kleine Schuppen (aus Chloroform). Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; leicht in warmem Chloroform, sehr wenig in kaltem, fast unlöslich in Ligroïn. Geht durch Reduktion mit Zinnchlorür in β-Amidopropionsäure über. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, aber wenig beständig und gehen leicht in amorphe, unlösliche Modifikationen über.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4NO_4$. *Bildung.* Aus β-Jodpropionsäureester und Silbernitrit (LEWKOWITSCH). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161—165°.

Tribromdinitropropionsäure $C_3HBr_3N_2O_6 = CBr_3.C(NO_2)_2.CO_2H$ (BENEDIKT, *A.* 184, 255). *Bildung.* Bei der Oxydation von Tribromphloroglucin mit Salpetersäure. — *Darstellung.* 5 g Tribromphloroglucin werden mit 30 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) übergossen. Nach 12 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und mit Salpetersäure gewaschen. — Schuppig-blättrige Krystalle. In kaltem Wasser und in Säuren unlöslich, in Alkohol und Aether zerfließlich. Zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte, schnell beim Kochen in Oxalsäure, Brompikrin und N_2O (?). Natriumamalgam bildet Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind höchst unbeständig.

α-Nitrosopropionsäure $C_3H_5NO_3 = CH_3.CH(NO).CO_2H$. *Bildung.* Bei dreitägigem Stehen von α-Nitrosopropionsäureester mit überschüssigem Kali in der Kälte (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 694). Die Lösung wird mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit $AgNO_3$ gefällt (GUTKNECHT, *B.* 13, 1117). — Kleine Krystallkörner. Nicht schmelzbar und nicht flüchtig. Zersetzt sich bei 177° unter heftiger Gasentwickelung. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaktion. Löst sich in Alkalien farblos und zersetzt kohlensaure Salze. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Aethylnitrolsäure $CH_3.CH(NO)(NO_2)$ oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man Alanin $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. — $K.C_3H_4NO_3 +$ ... Blätter (G.) Hinterlässt bei 110° fast reine Pottasche. — $Ba\bar{A}_2$. Prismatische Körner, in Wasser nicht leicht löslich (G.) — $Cu\bar{A}_2$ (bei 110°). Blaugrüne Krusten (G.) — $Ag\bar{A}$. Weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylacetessigester mit alkoholischem Kali und salpetriger Säure. $C_2H_3O.C(NO)CH_3.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_2H_3O.OH + CH_3.CH(NO).CO_2.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man löst 2 Thle. Kali in 3 Thln. Wasser, giebt ziemlich viel Alkohol und dann 5 Thle. Methylacetessigester hinzu. Nun wird mit Wasser verdünnt, $5^1/_2$ Thle. Kaliumnitrit (55 procentiges) in wässriger Lösung hinzugefügt, mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Kali alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Aether wird der unangegriffen gebliebene Methylacetessigester entfernt. Bleibt die Flüssigkeit 2—3 Tage stehen, so enthält sie nitrosopropionsaures Kalium, wird aber sofort mit Schwefelsäure angesäuert, so zieht Aether den Nitrosopropionsäureester aus. — Lange Prismen oder Nadeln

melzp.: 94°; siedet unter geringer Zersetzung bei 233° (cor.). Giebt mit Phenol und ntrirter H_2SO_4 keine Farbenreaktion. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Beim ben mit verdünnter Kalilauge entsteht α-Nitrosopropionsäure.

itrovaleriansäure $C_5H_9NO_4 = C_4H_8(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von Capron mit concentrirter Salpetersäure (BRAZIER, LETH, *A.* 75, 262; SCHMIDT, *B.* 5, 602); bei anhaltendem Kochen von Isovalerian- mit concentrirter Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 79, 374). — Rhombische Tafeln, löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Sublimirbar. — Das Silbersalz gNO_4 ist ein leichter Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Prismen krystal- — Das Bleisalz krystallisirt in dünnen Prismen, das Calciumsalz in Nadeln.

trocapronsäuren.

itrocapronsäure $C_6H_{11}NO_4 = (CH_3)_2.C(CO_2H).CH(NO_2).CH_3$ (?) (KULLHEM, *A.* 15). *Bildung.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Dinitrocapron- mit Natriumamalgam. $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2 + 8H = C_6H_{11}NO_4 + NH_3 + 2H_2O$. — itige Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 111,5° (KACHLER, 1, 159). Schmelzp.: 115—116°. Verflüchtigt sich schon unter 100°. Zerfällt mit und Salzsäure in Methylisopropylketon, CO_2 und Hydroxylamin. $C_6H_{11}NO_4 + H_2 = C_5H_{10}O + CO_2 + NH_3O$. Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit KNO_2 und mit verdünnter H_2SO_4, so färbt sich die Flüssigkeit blau. Schüttelt man jetzt mit r, so färbt sich dieser tiefblau. (Empfindliche Reaktion; Unterschied von Dinitro- säure.) — $NaC_6H_{10}NO_4 + 3H_2O$. Lange Prismen. — $Ba(C_6H_{10}NO_4)_2 + 3H_2O$. Tafeln. $_4NO_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure mit überschüssigem, gesättigten Barytwasser. — , aus feinen Nadeln bestehend. Verpufft über 120° oder beim Benetzen mit Vitriolöl. Es eim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 90° nur langsam zersetzt (KACHLER). — $_{10}NO_4$. Lange Nadeln.

initrocapronsäure $C_6H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_2.C(CO_2H).C(NO_2)_2.CH_3$ (?) (KULLHEM, *A.* 31; KACHLER, *A.* 191, 144 u. 155). *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Campher alpetersäure. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure —10 Tage lang mit concentrirter Salpetersäure gekocht und die ausgeschiedenen Krystalle ser umkrystallisirt. — Feine Blätter (aus Wasser), monokline Krystalle (aus Wein- wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht löslich in Alkohol. Ver- gt sich bei 140°, schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Das Ammoniaksalz giebt mit acetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen, bläulichen Nie- ag (Trennung von Camphersäure). — Natriumamalgam reducirt zu Mononitrocapron- und Ammoniak). Zinn und Salzsäure reduciren zu Methylisopropylketon, NH_3, d Hydroxylamin. $C_6H_{10}N_2O_6 + 10H = C_5H_{10}O + NH_3 + CO_2 + NH_3O + 2H_2O$. Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) im Rohr auf 90° entstehen Mononitro- säure, Methylisopropylketon, CO_2 und salpetrige Säure. Ebenso wirkt Barythydrat. n ist selbst bei 150° ohne Wirkung.

$_2.C_6H_8N_2O_6$. Monokline Krystalle. — $NaA + 4H_2O$. Schiefe rhombische Tafeln. — CaA_2 O. Feine Nadeln. — $BaA_2 + 5H_2O$. Prismen (KULLHEM; krystallisirt im Exsiccator $_2$O KACHLER). — AgA. Vier- und achtseitige quadratische Tafeln. Schwer löslich in leichter in heißem Wasser.

rocaprylsäure $C_8H_{15}NO_4 = C_7H_{14}(NO_2).CO_2H$.

ldung. Durch Kochen (zwei Monate lang) der nicht flüchtigen Säuren des Cocos- r 3 Thln. concentrirter Salpetersäure (WIRZ, *A.* 104, 289). Röthlichgelbes Oel; ew. = 1,093 bei 18°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und con- ter Salpetersäure.

$_8H_{14}NO_4$. Gelblich-graue Masse.

thylester $C_2H_5.C_8H_{14}NO_4$. Gelbes Oel; spec. Gew. = 1,031 bei 18°.

rocaprinsäure $C_{10}H_{19}NO_4 = C_9H_{18}(NO_2).CO_2H$.

ldung. Neben Nitrocaprylsäure bei der Oxydation der Fettsäuren des Cocosöles lpetersäure (WIRZ).

rostearinsäure $C_{18}H_{35}NO_4 = C_{17}H_{34}(NO_2).CO_2H$.

ldung. Beim Nitriren von Stearinsäure (CHAMPION, PELLET, *Bl.* 24, 449). — *Dar- g.* Feingepulverte Stearinsäure wird in einen großen Ueberschuss von kaltgehaltener Schwefelsäure (1 Thl. rauchende HNO_3, 2 Thle. H_2SO_4 von 66° B. eingetragen. Nach den wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Nach

LEWKOWITSCH (*J. pr.* [2] 20, 161) entsteht bei dieser Reaktion keine Nitrostearin... sondern Oxalsäure und Korksäure (?).

8. Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$.
Bildung. Durch Zusammenmischen von Arachinsäure mit Salpeter und Schw... säure (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in kaltem Alk... leicht in Aether. Wird von Zinnchlorür zu Amidoarachinsäure reducirt.

7. Amidosäuren $C_nH_{2n}(NH_2).CO_2H$.

Die Vertretung des Wasserstoffs in den Säuren durch Amid gelingt durch Beha... der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak. $CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = CH_2(NH_2).C...$ $+ HCl$. Am besten wendet man die Ester der Säuren an, weil bei den freien Säuren ... andere Umsetzungen erfolgen: $2CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = NH(CH_2.CO_2H)_2 + HCl$ u...
Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Amidosäuren beruht auf der Einwir... von Salzsäure, bei Siedehitze, auf ein Gemenge von Aldehydammoniak und Blaus... $CH_3CHO.NH_3 + CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH(OH)NH_2.CNH + H_2O + HCl = ...$ $CH.(NH_2)CN + HCl + 2H_2O = CH_3.CH(NH_2).CO_2H + NH_4Cl$. — Die Amidosäuren ... giren neutral, verbinden sich aber direkt mit Basen, Säuren und Salzen. Beim Beha... mit salpetriger Säure gehen sie in Oxysäuren über. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 + ...$ $= CH_2(OH).CO_2H + NH_4NO_2$. Beim Glühen mit Baryt zerfallen sie in CO_2 und A... holbasen. $CH_2(NH_2).CO_2H = CO_2 + CH_3.NH_2$. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome ... Wasser entzogen und ein Anhydrimid gebildet. $CH_3.CH(NH_2).CO_2H = H_2O + CH_3.CH\langle ...$

Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkohol- oder Säureradikale vert... werden. Derivate der ersten Kategorie erhält man bei der Einwirkung von Alkohol... auf substituirte Fettsäuren. $CH_2Cl.CO_2H + CH_3.NH_2 = CH_2(N.CH_3.H).CO_2H + ...$ Die Einführung eines Säureradikals gelingt durch Behandeln der Amidosäuren mit S... chloriden oder durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak (s. obe...
Reaktionen der Amidosäuren (HOFMEISTER, *A.* 189, 6). Mit wenig Ei... chlorid entsteht eine blutrothe Färbung; mit $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ eine blaue Fär... $Hg_2(NO_3)_2$ wird in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen reducirt. Mit Hg(... entsteht, erst nach dem Zusatz von Soda, ein Niederschlag. — Bei Gegenwart von ... natron lösen Amidosäuren ½ Mol. CuO. Es entstehen leicht lösliche Doppelsalz... denen der Wasserstoff der NH_2-Gruppe durch Cu vertreten ist.

1. Amidoameisensäure $NH_2.CO_2H$ ist identisch mit Carbaminsäure (s. d.)

2. Amidoessigsäure (Glycin, Glycocoll, Leimsüss). $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).C...$
Vorkommen. Im Muskelgewebe der Muschel Pecten irradians (CHITTENDEN, *A.* 178, 27...
Bildung. Beim Kochen von Leim mit Baryt oder verdünnter Schwefelsäure (BRACO... *A. ch.* [2] 13, 114); beim Kochen von Hippursäure (DESSAIGNES, *A.* 58, 322) oder ... kocholsäure (STRECKER, *A.* 65, 130) mit Salzsäure. Beim Einleiten von Cyan in koc... Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (EMMERLING, *B.* 6, 1351). $CN.CN + 5H...$ $2H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4J + 4J$. — Bei der Reduktion von Cyanameisen... ester mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung (WALLACH, *A.* 184, 13). $CN.CO_2...$ $+ H_4 + H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + C_2H_5.OH$. Bei der Einwirkung von HJ auf ... säure und Hydantoïnsäure. — Aus Bromessigsäure und Ammoniak (PERKIN, DUPP... 108, '2). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Hippursäure mit 4 Thln. rauchender Sal... fi... nach dem Erkalten die Benzoësäure ab, kocht Letztere noch einmal mit Salzsäure, ... dunstet die salzsauren Lösungen und erhitzt den Rückstand, so lange noch HCl und Benz... entweichen. Man löst in Wasser, entfernt die Salzsäure durch Ag_2O und das gelöste Silber ... H_2S (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 100). — Monokline Krystalle, löslich in 4,3 Thln. k... Wasser (HORSFORD), löslich in 930 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,828) (MUL... Unlöslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 170—178° unter Zersetzung. Sch... süss. Giebt mit $FeCl_3$ eine tiefrothe Färbung (ENGEL, *Fr.* 15, 344).

Salze: HORSFORD, *A.* 60, 1; DESSAIGNES, *A.* 82, 235. — $Zn(C_2H_4NO_2)_2 + H_2O$. ... (D.). — $CdA_2 + H_2O$ (D.). — $HgA_2 + H_2O$. Kleine Krystalle (D.). — $PbA_2 + H_2O$. P... (H.). — $CuA_2 + H_2O$. Blaue Nadeln. Man kocht Glycin mit $Cu(HO)_2$ und fällt die Lös... Weingeist (H.). Löst sich in Alkalien. — AgA. Glycinlösung wird kochend mit Ag_2O g... und das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet. — Durch Fällen der Lösung mit Weingeist ... man $3AgC_2H_4NO_2.C_2H_5NO_2$ (KRAUT, HARTMANN). — PdA_2. Hellgelbliche, lange Nadel... kaltem Wasser schwer löslich (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 475). — $HCl.C_2H_5NO_2$. Zerfl...

rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 676). Wenig löslich in absolutem Alkohol (H.). Aus der alkoholischen Lösung fällt beim Einleiten von NH_3 das Salz $HCl.(C_2H_5NO_2)_2$ nieder (KRAUT, HARTMANN). Dasselbe bildet rhombische Säulen (H.). — $KCl.C_2H_5NO_2$ (H.). — $BaCl_2.2(C_2H_5NO_2)$. Rhombische Prismen (H.). — $(C_2H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (CAHOURS, *A.* 103, 89). — $HNO_3.C_2H_5NO_2$. Monokline Tafeln oder Nadeln (H.). — $HNO_3.(C_2H_5NO_2)_2$ (D.). — $KNO_3.C_2H_5NO_2$. Nadeln (BOUSSINGAULT, *A.* 39, 310). — $Cu(NO_3)_2.Cu(C_2H_4NO_2)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (BOUSSINGAULT). — $AgNO_3.C_2H_5NO_2$. Nadeln (H.; BOUSSINGAULT). — $H_2SO_4.(C_2H_5NO_2)_2$. Dünne Prismen oder Tafeln; löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (H.). — $KHSO_4.(C_2H_5NO_2)_2$. Prismen (H.). — Acetat $C_2H_4O_2.C_2H_5NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (H.). — Oxalat $C_2H_2O_4.(C_2H_5NO_2)_2$. Krystalle (H.).

Aethylester $C_4H_9NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Glycin, C_2H_5J und absolutem Alkohol bei 115—120° (SCHILLING, *A.* 127, 97); aus Glycin, Jodmethyl und absolutem Alkohol auf 115—120°, insofern zunächst eine Umsetzung $(CH_3J + C_2H_5.OH = C_2H_5J + CH_3.OH)$ erfolgt (KRAUT, *A.* 177, 267). Aus Glycinsilber und C_2H_5J entsteht kein Aethylglycinester: die Reaktion verläuft vielmehr nach der Gleichung: $3AgC_2H_4NO_2 + 4C_2H_5J = CH_2[N(C_2H_5)_3J].CO_2.C_2H_5 + 3AgJ + 2CH_2(NH_2).CO_2H$ (KRAUT, *A.* 182, 172). Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass der Glycinester nur bei Gegenwart von Säuren beständig ist; aus den Verbindungen mit Mineralsäuren abgeschieden, aber sofort in Glycin und Alkohol zerfällt. — $HJ.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Rhombische Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Reagirt sauer. Zerfällt mit Ag_2O in AgJ, Glycin und Alkohol. — $HCl.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem HJ-Salz und AgCl. Nadeln; Schmelzp. 137°.

Amid $C_2H_6N_2O = NH_2.CH_2.CO.NH_2$. Bildet sich in kleiner Menge beim Erhitzen von Glycin mit alkoholischem Ammoniak auf 155—165° (HEINTZ, *A.* 150, 67); aus Chloressigester und alkoholischem Ammoniak, neben den Amiden der Di- und Triglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 148, 190). — *Darstellung.* 1 Vol. Chloressigester bleibt mit 8 Vol. gesättigtem alkoholischen Ammoniak einige Tage in der Kälte stehen und wird dann 24 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit salzsäurehaltigem, alkoholischen $PtCl_4$ und Aether gefällt. Durch wenig lauwarmes Wasser wird die Glycinamidverbindung ausgezogen (H., *A.* 148, 190). — Glycinamid wird aus dem salzsauren Salz mit Ag_2O erhalten. Es ist fest, in Wasser äußerst leicht löslich, reagirt stark alkalisch und verbindet sich direkt mit Säuren, sogar mit Kohlensäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, langsam auch schon in der Kälte, in NH_3 und Glycin. — $C_2H_6N_2O.HCl$. *Darstellung.* Aus dem Platindoppelsalz und Salmiak. Monokline Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. — $(C_2H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Klinorhomboëdrische Prismen, in Wasser leicht löslich, unlöslich in starkem Alkohol.

Methylglycin (Sarkosin) $C_3H_7NO_2 = N(CH_3)H.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Kreatin (LIEBIG, *A.* 62, 310) oder Caffeïn (ROSENGARTEN, STRECKER, *A.* 157, 1) mit Baryt. Aus Chloressigester und concentrirtem wässrigen Methylamin bei 120—130° (VOLHARD, *A.* 123, 261). Rhombische Säulen, äußerst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, von schwach süßlichem Geschmack. Schmilzt über 100°. Geht, innerlich eingenommen, größtentheils unverändert in den Harn über (BAUMANN, MERING, *B.* 8, 587; E. SALKOWSKI, *H.* 4, 107). — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 2H_2O$. Blaue rhombische Krystalle (SCHABUS). — $HCl.C_3H_7NO_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $(C_3H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Oktaëder (L.). — $C_3H_7NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (R., St.). — $H_2SO_4.(C_3H_7NO_2)_2 + H_2O$. Vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich, löslich in 22 Thln. kochendem Weingeist (L.). — $ZnCl_2.(C_3H_7NO_2)_2$. Löslich in 2600 Thln. absoluten Alkohol, sehr leicht in Wasser (BULGINSKY, *Z.* 1867, 595).

Nitrososarkosin $C_3H_6N_2O_3 = N(CH_3)(NO).CH_2.CO_2H$ (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 616). *Bildung.* Salpetrige Säure wird durch eine heiße wässrige Sarkosinlösung geleitet und dann mit Aether ausgeschüttelt. Dicke Flüssigkeit. — $Cu(C_3H_5N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Lange [illegible], leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Trimethylglycin (Betaïn, Oxyneurin) $C_5H_{11}NO_2 + H_2O = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Safte der Runkelrübe (Beta vulgaris) und daher auch in der Rübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* 2, 292). Der Saft aus unreifen Rüben [illegible] als aus reifen [illegible] Betaïn. Dasselbe ist nicht frei oder als Salz in der Rübe enthalten, sondern entsteht erst aus einer complexeren Substanz durch Behandeln mit Salzsäure oder Kochen mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 3, 161). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Bilineurin [illegible] $N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH$; oder aus Trimethylamin und Chloressigsäure (LIEBREICH, *B.* 2, 12). Aus Glycin, 3 Mol. Jodmethyl, Aetzkali und Holzgeist (GRIESS, *B.* 8, [illegible]). Aus Glycinsilber und Jodmethyl wird Betaïnmethylester erhalten: $3NH_2.CH_2.CO_2Ag + 3CH_3J = (CH_3)_3JN.CH_2.CO_2.CH_3 + 2NH_2.CH_2.CO_2H + 3AgJ$ (KRAUT, *A.* 182, 180).

stellung. Frisch gepresster Rübensaft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H entbleit und dann mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Nach 8—10 Tagen wird Niederschlag abfiltrirt, mit Kalkmilch zerlegt, die Lösung mit CO_2 gesättigt, abgedampft und Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Melasse wird erst mit 2 Vol. Wasser verdünnt und ebenso behandelt (SCHEIBLER, *B.* 2, 292). — Verdünnte Melasse wird 12 Stunden mit Baryt kocht, die Lösung mit CO_2 gesättigt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol zogen, die Lösung concentrirt und mit alkoholischem Chlorzink gefällt. Der Niederschlag mit Baryt zerlegt und die Lösung genau mit H_2SO_4 ausgefällt. Beim Abdunsten krystal salzsaures Betaïn (LIEBREICH, *B.* 3, 161). — Die Elutionslauge der Melasse wird mit H_2SO_4 neutralisirt, zum dicken Syrup concentrirt und durch Alkohol und die theoretische Menge H ausgefällt. Das Filtrat vom Niederschlage der Sulfate wird auf dem Wasserbade eingedа mit absolutem Alkohol ausgezogen und in die alkoholische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Es salzsaures Betaïn heraus (FRÜHLING, SCHULZ, *B.* 10, 1070). — Betaïn krystallisirt au kohol in großen Krystallen. Aus der alkolischen Lösung wird es durch Aether in I chen gefällt. Verliert bei 100° oder über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. Die wasse Base ist also ein Anhydrid $N(CH_3)_3\langle{}^{CO_2}_{CH_2}\rangle O$. Betaïn zerfließt an der Luft. Ein 25° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. = 1,1177 und hält 61,8% Betaïn (SCH., 293). — Chromsäure und Jodwasserstoff sind ohne Einwirkung. Beim Schmelzen Aetzkali tritt Trimethylamin auf. Einsäurige Base. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Monokline T leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Federförmige Krystalle (L $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Dünne Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (S — $C_5H_{11}NO_2.ZnCl_2$. Mikroskopische Krystalle (LIEBREICH, *B.* 2, 167). — $C_5H_{11}NO_2.HJ$. Wird durch Fällen mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff in braunen Nadeln erh (GRIESS).

Trimethylglycinmethylesterjodür $J.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Glycinsilber und Jodmethyl (KRAUT, *A.* 182, 180).

Muscarin (isomer mit Betaïn). $CH(OH)_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *Vorkom* Neben Cholin im Fliegenschwamm (SCHMIEDEBERG, KOPPE, *J.* 1870, 875). — *Bild.* Beim Oxydiren von Cholin $C_5H_{15}NO_2$ oder besser dessen Platindoppelsalzes mit co trirter Salpetersäure (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). — *Darstellung.* durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak u. s. w. gereinigte alkoholische Auszug des Fli schwammes wird mit Kaliumquecksilberjodid oder mit Kaliumwismuthjodid gefällt. Man b die freien Basen an Salzsäure und bringt die Hydrochloride auf Papier. Das Muscarinsalz fließt und wird vom Papier eingezogen (HARNACK, *J.* 1876, 803). — Zerfließliche, alka reagirende Krystalle, löslich in Alkohol. Energisch wirkendes narkotisches Gift $(C_5H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich. — $C_5H_{14}NO_2Cl.AuCl_3$. Ist in Wasser sch löslich als das Cholindoppelsalz (H.).

Aethylglycin $C_4H_9NO_2 = N(C_2H_5)H.CH_2.CO_2H$ (HEINTZ, *A.* 129, 35; 132, 1 *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem wässrigen Aethyla neben Aethyldiglykolamidsäure. — *Darstellung.* Man sättigt Aethylamin zur Hälfte Chloressigsäure, kocht 12 Stunden lang, verdampft mit $Pb(OH)_2$ zur Trockne und kocht den R stand mit Wasser aus. In Lösung geht Aethylglycin, zurück bleibt äthyldiglykolamidsaures Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch das gelöste Blei gefällt. Man sättigt die Lösung kochend mit $Cu(HO)_2$, dampft ein und mit Aetheralkohol. — Aethylglycin krystallisirt in zerfließlichen Blättern. Schmilzt 160° unter Zersetzung. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2 + 4H_2O$. Blaue, schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_4H_9NO_2.HCl$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: gegen 180°. Sublimirt langsam bei 200°. — $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Orangerothe, schiefe rhombische Prismen. Sehr leicht in Wasser lö weniger in Alkohol. — $C_4H_9NO_2.2HgCl_2$. Rhombische Prismen, ziemlich löslich in siede Wasser. Aus der salzsauren Lösung erhält man die amorphe Verbindung $(C_4H_9NO_2.HCl)_2$ $+ xH_2O$, sehr löslich in Wasser oder Alkohol.

Diäthylglycin $C_6H_{13}NO_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2H$ (HEINTZ, *A.* 140, 217). *Bild* Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Aethylglycin. — Zerfließliche Rhomb in Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter 100°. — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$ $4H_2O$. Tiefblaue Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich (HEINTZ, *A.* 145, 22 $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystalle, in Wasser äußerst leicht löslich, sch etwas über 100°.

Aethylester $C_4H_9NO_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (KRAUT, *A.* 182, 176). *Bild* Aus Glycinsilber (50 Thle.) und (28 Thle.) Jodäthyl. — Flüssig; Siedep.: 177° (spec. Gew. = 0,919 bei 15°. Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt.

äthyl bei 100° in das Jodür des Triäthylglycinäthylesters über. — ($C_8H_{17}NO_2$. |$_4$. Kurze, monokline Prismen.

.thylglycin $C_8H_{17}NO_2 = (C_2H_5)_3N.{CH_2 \atop CO}\!\!>\!O$. *Bildung.* Aus Triäthylamin und **säure** (HOFMANN, *J.* 1862, 333). — *Darstellung.* Triäthylamin (2 Mol.) und 'hloressigester werden 12 Stunden lang auf 70—80° erhitzt, hierauf der Röhreninhalt Wasser und dann mit Baryt gekocht. Der gelöste Baryt wird durch H_2SO_4 ausgefällt. salzsaures Triäthylglycin, aus welchem durch Ag_2O, die freie Base dargestellt werden 'HL, *A.* 177, 201). — Sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Siedet unter g und Abscheidung von Triäthylamin bei 210—220°. Wird von kochender nicht angegriffen. — Das salzsaure Salz wird durch Kochen mit Alkalien nicht ($C_8H_{17}NO_2$.HCl)$_2$.PtCl$_4$ + $2H_2O$. Monokline Prismen (KRAUT, *A.* 182, 175). — HCl.AuCl$_3$ (H.). — ($C_8H_{17}NO_2$)$_2$.HJ. In Wasser äufserst löslich. — $C_8H_{17}NO_2$.HNO$_3$. n Wasser sehr leicht löslich.

Chlorür des **Aethylesters** $ClN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ ist das unmittelbare ler Einwirkung von Triäthylamin auf Chloressigester (HOFMANN). Es ist eine Masse, aus deren Lösung $PtCl_4$ das schwer lösliche, in Rhomboëdern krystallidz ($C_{10}H_{22}NO_2$.Cl)$_2$.PtCl$_4$ fällt. Durch H_2S erhält man hieraus das Chlorid | — lange Nadeln, in Wasser und Alkohol äufserst löslich. Durch Silberoxyd in AgCl, Alkohol und Triäthylglycin. — $C_{10}H_{22}NO_2$.Cl.AuCl$_3$. Nadeln. Schmelz-)°.

Jodür des Esters $JN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von sigem Jodäthyl auf Glycinsilber (KRAUT, *A.* 182, 172). Beim Kochen mit ällt es in Alkohol und Triäthylglycin.

ylglycin (Acetursäure) $C_4H_7NO_3 = (C_2H_3O)HN.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim n in Aether vertheiltem Chloracetyl mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, 5); aus Acetamid und Chloressigsäure bei 150° (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 79). Krystalle, in Wasser und Weingeist löslich; bräunt sich bei 130°. Das Calscheidet sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen aus.

'kolamidsäure $C_4H_7NO_4 = NH(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben midsäure, Glycin und wenig Glykolsäure, beim Kochen von Chloressigsäure mit ; (HEINTZ, *A.* 122, 257). — *Darstellung.* Chloressigsäure wird in 12—15 Thln. ist, mit Ammoniak stark übersättigt und 10—12 Stunden lang gekocht. Der meiste rd durch Auskrystallisiren entfernt und die syrupartige Mutterlauge mit concentrirter rersetzt. Die nach einigem Stehen gefällte Triglykolamidsäure wird abfiltrirt, das NH_3 schwach übersättigt und mit $ZnCO_3$ bis zur Austreibung allen Ammoniaks ger Niederschlag ist diglykolamidsaures Zink: er wird durch H_2S zerlegt. Das Filtrat Eindampfen noch etwas diglykolamidsaures Zink, dann bleiben nur noch Glycin in Lösung (HEINTZ, *A.* 145, 49). — Triglykolamidsäure wird mit rauchender Salzsäure 200° erhitzt (HEINTZ, *A.* 149, 88). — Rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol er. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 2,43 Thle. Säure; die Lösung reagirt stark

;: HEINTZ, *A.* 124, 297. — $NH_4.C_4H_6NO_4$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich unlöslich in Alkohol. — Ba($C_4H_6NO_4$)$_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich . — Zn.$C_4H_5NO_4$. Mikroskopische Tafeln, in kaltem und kochendem Wasser äufserst ich. — Pb.$C_4H_5NO_4$. Feine Nadeln (HEINTZ, *A.* 156, 54). — Cu.$C_4H_5NO_4$ + $2H_2O$. kleine Prismen, in kochendem Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. Krystallinischlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

indungen mit Säuren: HEINTZ, *A.* 136, 213. — HCl.$C_4H_7NO_4$. Rechtwinklige r leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — HNO$_3$.$C_4H_7NO_4$. Undeutlich krys- — H_2SO_4.($C_4H_7NO_4$)$_2$. Kleine Prismen; löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandlend. Kochender Alkohol spaltet in H_2SO_4.$C_4H_7NO_4$ und freie Diglykolamidsäure. NO_4.AgNO$_3$ + $4H_2O$. Langgestreckte (schief?) rhombische Prismen, unlöslich in Alrch Wasser wird diglykolamidsaures Silber abgeschieden (HEINTZ, *A.* 156, 51).

. $C_4H_9N_3O_2 = NH.(CH_2.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigester und alko-Ammoniak, neben Glycinamid und Triglykolamidsäureamid (HEINTZ, *A.* 148, *arstellung.* Chloressigester wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alanden lang auf 60—70° erhitzt. Ein Ueberschuss an NH_3 ist zu vermeiden. Die d über H_2SO_4 vom Ammoniak befreit und dann mit Aether gefällt. Man löst den g in Wasser, scheidet durch Verdunsten im Vacuum etwas Salmiak ab und fällt em Alkohol die salzsauren Amide der Di- und Triglykolamidsäure. Das hierbei zum sung bleibende Diglykolamidsäureamid wird durch $PtCl_4$ und Aether gefällt; durch ser wird es vom schwerer löslichen Platinsalmiak getrennt. Die Hydrochloride beider

Amide werden mit Ag_2O zersetzt, die Lösung mit H_2S behandelt und dann im Vacuum dunstet. Durch absoluten Alkohol entzieht man dem Rückstande das Diglykolamidsäuream

Krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich ist, in rhombischen Ta aus Alkohol in kleinen Blättchen. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich. Starke reagirt stark alkalisch. — $HCl.C_4H_9N_3O_2$. Schief-rhombische Prismen, leicht löslich in W schwer in Alkohol. — $(C_4H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, rhombische, langgestreckte, seitige Tafeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_9N_3O_2$ $AuCl_3$. Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Aethyldiglykolamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = (C_2H_5)N.(CH_2.CO_2H)_2$ (HEINTZ, *A.* 1… *Bildung.* Aus Aethylamin und Chloressigsäure, neben Aethylglycin. — *Darste* (siehe S. 292). Das Bleisalz wird mit H_2S zerlegt, die freie Säure mit $Cu(HO)_2$ gesättig das Kupfersalz mit H_2S behandelt. — Kurze rhombische Prismen, in Wasser sehr l wenig in Alkohol. — $Cu.C_6H_9NO_4$. Blaue, mikroskopische, quadratische Tafeln, in W schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_9NO_4$ (HEINTZ, *A.* 145, 229). *Bildung.* Aus dig amidsaurem Silber und C_2H_5J, theils frei, theils als Jodür. Letzteres wird durch zerlegt. — Oel; Siedep.: 200—220°; zerfällt mit Baryt in Alkohol und Aethyldig amidsäure.

Nitrosodiglykolamidsäure $C_4H_6N_2O_5 = (NO).N(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Au glykolamidsäure und salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 138, 300). — *Darstellung.* In Lösung von Diglykolamidsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) wird Calciumnitrit tragen. Man neutralisirt mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieh Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol. — Gelbliche Tafeln; sehr leicht lösli Wasser, leicht in Alkohol. — $Ca.C_4H_4N_2O_5 + H_2O$ (bei 180°). Mikroskopische Nadel heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.C_4H_4N_2O_5$. Krystallisirt bei niederer peratur mit 2 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Aus der heißen Lösung krystallisi Salz $Ba.C_4H_4N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ in Krusten. In Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_4N_2O_5$. Pri in heißem Wasser schwer löslich.

Triglykolamidsäure $C_6H_9NO_6 = N(CH_2.CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 269). — *Darstellung.* Wie bei I kolamidsäure (S. 293), nur wird die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wass löst (LÜDDECKE, *A.* 147, 272). — Kleine, prismatische Krystalle; 100 Thle. Wasser bei 5° 0,1338 Thle. Säure. Dreibasische Säure, verbindet sich nicht mit Säuren (HE *A.* 136, 221). Zerfällt bei der Destillation in NH_3, CO_2, $(CH_3)_2NH$ u. a. Geht d Zink und Schwefelsäure in Aethyldiglykolamidsäure über. Wird von rauchender säure bei 190—200° in Glykolsäure und Diglykolamidsäure gespalten. Salpetrige S ist ohne Wirkung.

Salze: LÜDDECKE. — $(NH_4)_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Durch Verdunsten der sung der Säure in NH_3 im Wasserbade und Ueberschichten der concentrirten Lösung mit kohol (H.). Zolllange Nadeln. — $K_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, lange deln. — $Ba.C_6H_7NO_6 + H_2O$. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. — $Ba_3.(C_6H_6NO_6)_2$ $+ 4H_2O$. Entsteht aus dem zweibasischen Salz durch Kochen mit Baryt. Blättchen, in W unlöslich, geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über. — $Pb.C_6H_7NO_6 + 2H_2O$. I rhombische Säulen, löslich in 30 Thln. Wasser. — $Pb_3.(C_6H_6NO_6)_2$. Blättchen. — $Ag_2.C_6H_7$… Krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (H.).

Aethylester $(C_2H_5)_3.C_6H_6NO_6$ (HEINTZ, *A.* 140, 264). *Darstellung.* Aus dem S salz und C_2H_5J. — Dickes Oel; siedet bei 280—290° nicht ganz ohne Zersetzung. warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Amid $C_6H_{12}N_4O_3 = N.(CH_2.CO.NH_2)_3$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung Esters wird mit Ammoniakgas gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, *A.* 140, 267) Krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus A hol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol. — $HCl.C_6H_{12}$… Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $(C_6H_{12}N_4O_3.HCl)_2$… Dünne Blätter, sehr schwer in Wasser löslich, nicht in Alkohol. — $C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$. glänzende Nadeln oder Blätter, schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte der Amidoessigsäure. **Dichlorglycinester** NH_2… $CO_2C_2H_5$ — siehe Oxaminsäure. — **Aldehyd der Aethylamido-Dichloressigs** $(C_2H_5)HN.CCl_2.CHO$ (siehe S. 267).

Trimethylphosphidoessigsäure (Phosphorbetaïn) $C_5H_{11}PO_2 = (CH_3)_3P\langle{}^{CH}_{CO}$ (A. MEYER, *B.* 4, 736). *Bildung.* Aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure bei — Neutral reagirende, krystallinische Masse. — $C_5H_{11}PO_2.HJ$. Leicht in Wasser l

...lben. — $(C_3H_{11}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Krystalle, leicht löslich in ...dem Wasser.

Das Chlorid des **Triäthylphosphidoessigsäureesters** $C_{10}H_{22}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1862, 334). Oelige Masse. Aus dem Chlorid erhält man mit Ag_2O die freie Säure $C_8H_{17}PO_2$ $(C_2H_5)_3P\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ als strahlige Masse. — $(C_8H_{17}PO_2)_2.HJ$. — $(C_8H_{17}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Amidopropionsäuren $C_3H_7NO_2$.

α-Amidopropionsäure (Alanin) $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester und Ammoniak (KOLBE, *A.* 113, 220); aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, beim Abdampfen (STRECKER, *A.* 75, 29); aus α-Brompropionsäure und alkoholischem Ammoniak (KEKULÉ, *A.* 130, 18). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von 2 Thln. Aldehydammoniak und 1 Thl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und dampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltrirt und dem Rückstande, ...wenig Wasser, das Alanin entzogen. Man kocht die Lösung mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das Blei durch H_2S (STRECKER). — Nadeln oder schief-rhombische Säulen; löslich in ...Thln. Wasser bei 17°, in 500 Thln. kaltem Weingeist (von 80%) (ST.). Reagirt neutral, schmeckt stark süfs.

Salze: STRECKER. — $2Pb(C_3H_6NO_2)_2.Pb(HO)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_2)_2$ ... Tiefblaue Nadeln oder rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast ...ich in Alkohol. — $AgC_3H_6NO_2$. Gelbliche Nädelchen, leicht löslich in Wasser. — HCl. ...O_2. Leicht lösliche Nadeln. — $HCl.C_3H_7NO_2$. Zerfliefslich. — $(C_3H_7NO_2.HCl)_2PtCl_4$. ...gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_3H_7NO_2$. Zerfliefsliche lange ...

...mid? $C_3H_8N_2O = CH_3.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Vorkommen.* Normal im Harn, in ... Menge (BAUMSTARK, *A.* 173, 342). — *Darstellung.* Der Harn wird zum Syrup ...dampft und dann mit viel Alkohol gefällt. Vom Filtrat verjagt man den Alkohol, säuert ...Cl an und schüttelt mit Aether aus. Die salzsaure Flüssigkeit übersättigt man mit NH_3 ...llt mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und zum Syrup verdampft. Es krystallisiren Harnstoff und der neue Körper aus, den man durch Alkohol vom Harnstoff befreit.

...feine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich leicht in heifsem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmilzt ...lb 250°. Verbindet sich nicht mit Basen; giebt mit Säuren schwer krystallisirende, ...liche Verbindungen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° entstehen CO_2, ...nd Aethylamin. Mit salpetriger Säure wird Fleischmilchsäure gebildet. — $C_3H_8N_2O.HCl$.

...itril $C_3H_6N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Versetzt man eine Mischung ...r Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung) mit Schwe... ...e (Verdünnung = 1:3) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem ..., bei Ausschluss von Sonnenlicht, fast reines α-Amidopropionitril ab (ERLENMEYER, ...FANT, *A.* 200, 121).

...üssig. Sehr unbeständig; verliert rasch Ammoniak und geht in Imidopropionitril ... Verbindet sich mit Salzsäure. Das Platindoppelsalz zerfällt bei Kochen mit Salz... ...n NH_4Cl und Alanin. — $C_3H_6N_2.HCl$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch ...n von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils. Giebt man zur wässrigen Lö... ...ieser Verbindung $PtCl_4$ und verdunstet über Schwefelsäure, so werden Nadeln der Ver... ...ng $(C_3H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ erhalten.

...aktimid $C_3H_5NO = CH_3.CH\langle{}^{NH}_{CO}$ (PREU, *A.* 134, 372). *Bildung.* Alanin wird ...säuregase auf 180—200° erwärmt. Es zerfällt dabei zum Theil in CO_2 und Aethyl... Die Masse wird mit Wasser und $Pb(OH)_2$ gekocht, die Lösung durch H_2S entbleit, ...ltrat zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande durch absoluten Alkohol ...ktimid ausgezogen. — Nadeln oder Blättchen; Schmelzp.: 275°; sublimirt unzer... In Wasser und Alkohol leicht löslich. Indifferent.

Methylamidopropionsäure $C_4H_9NO_2 = CH_3.CH.N(CH_3.H).CO_2H$ (LINDENBERG, ...2] 12, 244). *Bildung.* Aus (15 Thln.) α-Chlorpropionsäureester und (30 Thln. ...tem) Methylamin bei 120—130°. Das Produkt wird destillirt und dann mit Baryt ...t. — Rhombische Prismen; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol. Schmeckt süfs. — Das ...rsalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in dunkelblauen, rhombischen Prismen. ...$C_4H_9NO_2$. Zerfliefsliche Krystalle; Schmelzp.: 110°. — $(HCl.C_4H_9NO_2)_2.PtCl_4$. Honig...

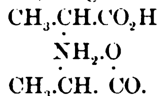
gelbe, trikline Prismen. In kaltem H_2O nicht sehr löslich. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Mon Prismen; Schmelzp.: 126°.

Das Chlorid des **α-Trimethylamidopropionsäureesters** $CH_3.C[N.(CH_3)_3$ $CO_2.C_2H_5$ entsteht aus α-Chlorpropionester und Trimethylamin bei 100° (Brüh 9, 37). Beim Kochen mit Baryt entsteht daraus die freie **α-Trimethylamidopro** **säure** $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH\langle^{N(CH_3)_3}_{CO}\rangle O$, welche sehr zerfliefsliche, neutral reag Krystalle bildet. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Morgenrothe Prismen, leicht löslich in h Wasser. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende, lange Nadeln, leicht löslich in Wass Alkohol. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.HJ$. Sehr leicht lösliche, lange Prismen.

Didenlaktamidsäure (**α-Imidopropionsäure**) $C_6H_{11}NO_4 = NH.(CH\langle^{C}_{C}$ (Heintz, *A.* 160, 35; 165, 44). Wurde neben Alanin zufällig erhalten, als Aldeh moniak erst mit Salzsäure und dann mit Blausäure versetzt wurde. Das Produkt mit $Pb(OH)_2$ gekocht, das Filtrat entbleit, concentrirt und das meiste Alanin dur kohol gefällt. Die alkoholischen Lösungen wurden mit Zinkcarbonat zur Trockn dampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Zurück blieb didenlak saures Zink. — Feine, mikroskopische Nadeln, in Wasser leicht, in absolutem A nicht löslich. — $NH_4.C_6H_{10}NO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkligen Täfelch $Zn.C_6H_9NO_4$. Mikroskopische quadratische Tafeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $Cd.C_6$ $+ H_2O$. — $Pb.C_6H_9NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $Cu.C_6H_9NO_4 + 3H_2O$. Blaue in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. — $(C_6H_{11}NO_4)_2.HCl$. Kleine Nadel

Nitrosodidenlaktamidsäure $C_6H_{10}N_2O_5 = N(NO).\left(CH.^{CH_3}_{CO_2H}\right)_2$. *Bildung* Didenlaktamidsäure und salpetriger Säure, wie Nitrosodiglykolamidsäure (Hein 165, 59). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich kohol. — $Ca.C_6H_8N_2O_5 + 3H_2O$. Krystalle.

Beim Kochen von α-Imidopropionitril mit Barytwasser oder verdünnter Sa erhielten Erlenmeyer, Passavant (*A.* 200, 130) eine **Dilaktamidsäure** $C_6H_{11}N$ Syrup, der bei 100° zu einem amorphen, sehr hygroskopischen Pulver eintrocknete Säure war unlöslich in Alkohol und Aether und lieferte ein amorphes, zerflie Kalksalz $Ca(C_6H_{10}NO_4)_2$ (bei 100°). E., P. geben der Säure die Formel:



Vielleicht ist das Salz: $Ca(C_6H_8NO_3)_2 + 2H_2O$ und die Dilaktamidsäure ein An der α-Imidopropionsäure.

α-Imidopropionitril $C_6H_9N_3 = NH\left(CH\langle^{CH_3}_{CN}\right)_2$. *Bildung.* Entsteht be gerem Stehen eines mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) l sauren Reaktion versetzten Gemisches gleicher Moleküle Aldehydammoniak und säure (in 30 procentiger Lösung). Hierbei bildet sich erst öliges α-Amidopropi $C_3H_6N_2$, das dann in nadelförmiges Imidopropionitril übergeht. $2C_3H_6N_2 = C$ $+ NH_3$ (Passavant, Erlenmeyer, *A.* 200, 126). — *Darstellung.* Gleiche Molekü verisirtes Cyankalium und Aldehydammoniak werden mit wenig Wasser angerührt und d gehaltene Gemisch mit (3 Mol.) concentrirter Salzsäure überstäubt. Man giefst vom Chlor ab und zieht das gebildete Imidopropionitril mit Aether aus (Urech, *B.* 6, 1115). — N beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung werden monokline Krystalle erl Schmelzp.: 68°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in W Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Silberlösung bewirkt der Wärme einen Niederschlag von Cyansilber. Kalilauge ist in der Kälte ohne Wi beim Erwärmen scheidet es Ammoniak und Aldehyd ab. Zerfällt beim Koche Barytwasser oder verdünnter Salzsäure in Ammoniak und Dilaktamidsäure (P., E.). Erhitzen mit Salzsäure im Rohre tritt totale Spaltung in Salmiak und Alani $C_6H_9N_3 + 4H_2O = NH_3 + 2C_3H_7NO_2$ (Urech). — $C_6H_9N_3.HCl$ wird als krystalli Niederschlag erhalten beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösun α-Imidopropionitril in absolutem Aether (Erlenmeyer, Passavant). Unlöslich solutem Aether, reichlich löslich in absolutem Alkohol. Wird durch Wasser in Componenten zerlegt.

Nitroso-α-Imidopropionitril $C_6H_8N_4O = N(NO)\left(CH\langle^{CH_3}_{CN}\right)_2$. *Bildung.* Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässrige, mit Salpetersäure versetzte, Lösu

idopropionitril (ERLENMEYER, PASSAVANT). — Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser d darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen er Entwickelung von Aldehyd und Blausäure.

Nitrilopropionsäure $N\left(CH\left\langle{CH_3 \atop CO_2H}\right.\right)_3$. Das *Hydrocyanaldin* $C_9H_{12}N_4$ (S. 232) als das *Nitril* dieser Säure $N\left(CH\left\langle{CH_3 \atop CN}\right.\right)_3$ betrachtet werden (ERLENMEYER, PASSAVANT).

Sarkosinsäure $C_3H_7NO_2$ (isomer mit Alanin). *Vorkommen.* Im rohen Schellack rz, *J.* 1876, 912). — Schuppen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem ol. Schmelzp.: 195°. Reagirt sauer. Giebt mit salpetriger Säure *Milchsäure*. Silbersalz krystallisirt, das Ba- und Ca-Salz nicht.

β-Amidopropionsäure (β-*Alanin*) $NH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen -Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Dilaktamidsäure (HEINTZ, *A.* 156, 36). yanessigsäure mit Zink und Schwefelsäure (ENGEL, *B.* 8, 1597). — *Darstellung.* β-Jodpropionsäure und 20 Thle. concentrirtes Ammoniak bleiben einige Wochen stehen. wird mit PbO eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch H_2S t, und auf dem Wasserbade eingedampft. Die im Exsiccator erstarrte Masse presst man s sie in wenig Wasser und fällt partiell mit Alkohol (MULDER, *B.* 9, 1903). — Prismen, ser sehr leicht löslich, wenig in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 180° unter Zerg: zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak und Akrylsäure. Schmeckt süfs. u $(C_3H_6NO_2)_2 + 5H_2O$. Dunkelblaue, rhombische Prismen.

Dilaktamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = NH.\left(CH\left\langle{CH_3 \atop CO_2H}\right.\right)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von propionsäure mit Ammoniak, neben β-Amidopropionsäure (HEINTZ, *A.* 156, 40). — e von MULDER (*B.* 9, 1904) nicht erhalten werden. — *Darstellung.* Das Produkt nwirkung von NH_3 auf β-$C_3H_5JO_2$ wird mit PbO gekocht, die Lösung entbleibt und mit neutralisirt. Das gefällte β-dilaktamidsaure Silber zerlegt man mit H_2S. — Langsam llinisch erstarrender Syrup. — $Pb(C_6H_{10}NO_4)_2$. Sehr kleine, dünne Täfelchen. — H_9NO_4. Fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_6H_{10}NO_4 + AgNO_3 = Ag_2.C_6H_9NO_4$. — $1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle, löslich in Wasser.

idobuttersäuren $C_4H_9NO_2$.

Amidobuttersäure $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Bromsäure mit Ammoniak (SCHNEIDER, *A. Spl.* 2, 71; FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 73). rchen: löslich in 3,5 Thln. kaltem Wasser und in 550 Thln. siedendem Alkohol Schmeckt süfs.

alze: SCHNEIDER. — $(C_4H_8NO_2)_2Pb + Pb(OH)_2$, in Wasser schwer löslich. Das *Kupfer*ildet blassblaue Blättchen; es löst sich sehr schwer in heifsem Wasser (HEINTZ, *A.* 198, $Ag.C_4H_8NO_2$. Kleine Säulen. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Spiefsige Krystalle. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$.

thylamidobuttersäure $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Kochen von α-Brombuttersäure mit conc. wässrigem Methylamin (DUVILLIER, *A. ch.* 1880). — Blättchen (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem A., unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Sublimirt bei stärkerem Erhitzen ohne melzen.

$H_{11}NO_2.HCl$. Undeutliche Krystalle. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt twickelt HCl bei 150°. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, äufserst löslich er und Alkohol. Krystallisirt bei 0° mit $5H_2O$. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Grofse Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$. Syrup. $_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Kleine blaue Krystalle, löslich in Alkohol.

thylamidobuttersäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* -Brombuttersäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Gleicht der Methylamidobutterist nur in Wasser und Alkohol weniger löslich als diese. — $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Undeutzerfliefsliche Krystalle. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, sehr leicht in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln. h löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 + 2H_2O$. blaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

Amidobuttersäure $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei zweitägigem Digeon 1 Vol. β-Chlorbuttersäureester mit 9 Vol. concentrirtem alkoholischen Ammoniak —90° entsteht β-Amidobuttersäureamid, das beim Kochen mit Wasser und Blei-

oxydhydrat in NH_3 und β-amidobuttersaures Blei zerfällt (BALBIANO, *B.* 13, 31… β-Amidobuttersäure krystallisirt in äufserst zerfliefslichen Blättchen.

Amid $C_4H_{10}N_2O = CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO.NH_2$. Syrupöse Flüssigkeit; löst sich … lich in Wasser und heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether. — $C_4H_{10}N_2O.HCl$. Undeu… krystallinisch. — $(C_4H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich … Alkohol.

3. **α-Amidoisobuttersäure** $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$ (URECH, *A.* 164, 268). *Bild…* Beim Erhitzen von Acetonylharnstoff mit rauchender Salzsäure auf 150—160°. Ent… in kleiner Menge, neben viel Amidodimethylpropionsäure, beim Kochen von Diacetona… sulfat (30 g) mit Chromsäuremischung (54 g $K_2Cr_2O_7$, 300 g H_2O, 100 g H_2SO_4) (HE… *A.* 198, 46); aus salzsaurem Diacetonamin und wässriger Blausäure bei 120°, neben Car… diacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 343). — *Darstellung.* Man oxydirt Diacetonamin mit C… säure, destillirt die flüchtigen Säuren ab, neutralisirt den Rückstand mit Baryt und koch… dann mit K_2CO_3. Die filtrirte Lösung dampft man ein und zieht den Rückstand mit abso… Alkohol aus. Hierbei bleiben Amidoisobuttersäure und K_2SO_4 ungelöst, während Amidodim… propionsäure in Lösung geht. Aus dieser Säure stellt man durch Kochen mit frisch gefä… Kupferoxydhydrat (Kupfersulfat und Barytlösung) das Kupfersalz dar (*A.* 198, 46). — Zie… grofse, süfsschmeckende, rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum … lich in Alkohol. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2$. Tief violette Krystallblätter, nicht besonders leicht l… in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $Ag.C_4H_8NO_2$. Nadeln. — $HCl.C_4H_9NO_2 + 2H_2O$. Prismen.

5. Säuren $C_5H_{11}NO_2$.

1. **α-Amidoisovaleriansäure** $(CH_3)_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* In … Bauchspeicheldrüse des Ochsen (GORUP, *A.* 98, 15). (Diese Säure ist vielleicht nur i… mit der synthetisch dargestellten Amidosäure.) — *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Bro… valeriansäure (oder Bromisobutylameisensäure; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 10… conc. NH_3 im Rohr auf 100° (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 200); aus α-Chlorisovalerian… und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 326). — Blättchen … mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend. Leicht löslich in Wasser, fast unl… in kaltem Alkohol. Sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Salze: FITTIG, CLARK. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$. Schuppen, schwer löslich in heifsem W… unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Kugelige Krystallaggregate, in heifsem Wasser … in kaltem fast unlöslich. — $HCl.C_5H_{11}NO_2$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Al… — $HNO_3.C_5H_{11}NO_2$. Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Al…

Methylamidoisovaleriansäure $C_6H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.CH_3).CO_2H$. …*dung.* Beim Kochen von α-Bromisovaleriansäure mit wässriger Methylaminlösung … VILLIER, *Bl.* 33, 204). — Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochen… Alkohol.

Aethylamidoisovaleriansäure $C_7H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. …*dung.* Aus α-Bromisovaleriansäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Mikroskop… Nadeln. Kaum süfs schmeckend.

2. **Amidodimethylpropionsäure** $NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* … steht, neben Amidoisobuttersäure u. s. w., bei der Oxydation von Diacetonamin… mit Chromsäuremischung (HEINTZ, *A.* 198, 51). — *Darstellung.* Siehe Amidoisob… säure. — Aus der rohen Säure stellt man das Kupfersalz dar und zerlegt dieses durch … — Glasglänzende Krystalle (aus Aether-Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, we… absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp.: 217°. Beginnt bei 180° zu … miren. — $C_5H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser und Alkohol, nic… Aether. Schmilzt gegen 120° und liefert beim Erhitzen Salmiak. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2$… Nadeln oder trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2$… Kleine, blaue, monokline Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Kl… Krystalle. — $2Ag.C_5H_{10}NO_2 + AgNO_3 + H_2O$. *Bildung:* Beim Versetzen einer concent… wässrigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ und einigen Tropfen NH_3. Nadeln, leicht lösli… heifsem Wasser, viel weniger in kaltem.

Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_8H_{17}NO_4 = NH\langle{C.(CH_3)_2.CH_2.C… \atop C.(CH_3)_2.CO_2H}$

Bildung. Bildet, neben wenig Amidodimethylpropionsäure, das Hauptprodukt der … wirkung von Chromsäurelösung auf Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 198, 69). — *Darstel…* Man kocht ein Gemisch von 20 g Triacetonamin, 35,2 g $K_2Cr_2O_7$, 20 ccm H_2SO_4 und 20… H_2O, kocht die Flüssigkeit mit K_2CO_3, übersättigt das Filtrat schwach mit H_2SO_4 und lä… meiste K_2SO_4 auskrystallisiren. Den Rückstand versetzt man mit absolutem Alkohol und…

gelöste Kali durch Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) aus. Endlich wird der Alkoverjagt, die gelöste Schwefelsäure durch Aetzbaryt genau ausgefällt und die Lösung zur Krystion verdunstet. — Kleine Krystallkörner, reagirt und schmeckt sauer. Zersetzt sich Erhitzen ohne zu schmelzen unter Bildung von Amidoisobuttersäure. Ziemlich r löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in Alkohol äufserst wenig löslich. $H_{17}NO_4.HCl$. Reichlich löslich in Alkohol, nicht in Aether. Verbindet sich nicht mit — $K.C_9H_{16}NO_4 + 2H_2O$. — $Zn(C_9H_{16}NO_4)_2 + 6H_2O$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, in Alkohol. — $Zn.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle, kaum löslich in Wasser. $C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Sehr kleine, fast schwarzblaue Krystalle, in Wasser schwer löslich. $C_9H_{16}NO_4$. — $Ag.C_9H_{16}NO_4 + AgNO_3 + H_2O$. Feine Körner.

idocapronsäuren $C_6H_{13}NO_2$.

Amidonormalcapronsäure (Leucin) $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* rbreitet im thierischen Organismus (FRERICHS, STÄDELER, *J.* 1856, 702): in der im Pankreas, Gehirn u. s. w. und in niederen Thieren (Schmetterlingsraupen: SCHWARZ, *J.* 1857, 538; Spinnen, Flusskrebs u. s. w.). Im Saft der Wickenkeime (GORUP, 9) und von Chenopodium album (REINSCH, *J.* 1863, 614; 1867, 531). — *Bil-* Bei der Fäulniss von Albuminaten oder Leimsubstanzen (BOPP, *A.* 69, 20), beim von Albuminaten (BOPP), Horn (HINTERBERGER, *A.* 71, 75) oder Leimsubstanzen KOFER, *A.* 82, 174; KÖLLER, LEYER, *A.* 83, 332) mit Schwefelsäure oder Schmelzen substanzen mit Aetzkali. Aus α-Bromcapronsäure und NH_3 (HÜFNER, *J. p.* [2]

s Leucin wird, in seinem Vorkommen und Bildungsweisen, meist von Tyrosin be- — *Darstellung.* 2 Pfund Hornspäne werden 24 Stunden lang mit 5 Pfund H_2SO_4 Pfund H_2O unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die noch heifse Flüssigd mit Kalk übersättigt, filtrirt und das Filtrat bis auf 12 Pfund abgedampft. Den noch g befindlichen Kalk fällt man mit Oxalsäure und concentrirt das Filtrat. Das ausgee Leucin wird in viel heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Tyro- (SCHWANERT, *A.* 102, 222). — Zur Reinigung wird das Leucin in mäfsig verdünnter e gelöst und mit einer Lösung von PbO in Kalilauge gekocht. Man filtrirt vom PbS tralisirt mit H_2SO_4, verdampft zur Trockne und kocht den gepulverten Rückstand mit aus (GORUP, *A.* 118, 230). Oder: man krystallisirt das rohe Leucin aus ammoniakali- Alkohol um (HUPPERT). — Man kocht 1 Thl. bei 100° getrocknetes Nackenband des 3 Stunden lang mit 2 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O. Ausbeute: 36—45%; Horn r 10% Leucin (ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596).

aktion. Leucin liefert mit Salpetersäure, auf dem Platinblech verdampft, einen n Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich färbt und beim vorsichtigen Ver- damit einen ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet (SCHERER, 54). — Blättchen, löslich in 48,8 Thln. Wasser bei 12° (HÜFNER), in 1040 Thln. Alkohol (96%), in 800 Thln. heifsem Alkohol (98%) (ZOLLIKOFER), in 658 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,828; MULDER). Spec. Gew. = 1,293 bei 18° (ENGEL, *B.* 8, 1363). Leicht löslich in Salzsäure. Schmilzt bei 170° und sublimirt. chmelzen mit Kali entstehen Valeriansäure, H und NH_3 (LIEBIG, *A.* 57, 128). Destillation mit Braunstein und verd. H_2SO_4 werden CO_2 und Valeronitril $C_4H_9.CN$. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Wasser erhält man Butyraldehyd H_3 (LIEBIG, *A.* 70, 313); mit Chamäleonlösung: Valeriansäure, Oxalsäure und NH_3 CER, *A.* 106, 59). Chlor bildet Valeronitril, Chlorvaleronitril C_5H_8ClN und CO_2. Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° wird Leucin in NH_3 und säure gespalten (HÜFNER, *Z.* 1868, 391). — $Hg(C_6H_{12}NO_2)_2$. *Darstellung:* Durch von HgO in wässriger Leucinlösung (GÖSSMANN, *A.* 91, 134). — Körnige Massen und n. In einer kalten, gesättigten Leucinlösung bewirkt $Hg(NO_3)_2$ eine Fällung (STÄDELER, 65). — $Pb(C_6H_{12}NO_2)_2 + H_2O$. Blättchen (STRECKER, *A.* 72, 90). $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$. ne Krystallschüppchen, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln bestehend. Löslich in hln. kaltem und in 1460 Thln. siedendem Wasser (HOFMEISTER, *A.* 189, 16). — $_2NO_2)_2$. Blättchen. Wurde beim Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührtes Leucin SCHWANERT). — $HCl.C_6H_{13}NO_2$ (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 365). — HNO_3. $)_2$. Nadeln; in Wasser äufserst löslich (LAURENT, GERHARDT; HÜFNER).

hydrid $(C_6H_{12}NO)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylamidocapronsäureanhy- $H_{11}[C_7H_5O]NO)_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Chlorbenzoyl auf 100° (DESTREM, 61). Es unterscheidet sich von diesem Nebenprodukt durch seine Unlöslichkeit hol. — Amorphes Pulver. Wird von Wasser nur schwer in Leucin übergeführt.

Amidoisobutylessigsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Isobutylammoniak, Blausäure und Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* 94, 243). — *Darstellung.*

Reines Isovaleraldehydammoniak (2 Thle.) und 1 Thl. wässrige Blausäure bleiben über stehen, dann wird überschüssige Salzsäure zugegeben und anhaltend gekocht (HÜFNER, *J.* 1, 10). — Gleicht in seinem Aeufseren und Verhalten ganz dem Leucin, löst sich erst in 117,5 Thln. Wasser bei 12°. — Das Kupfersalz und die Salpetersäureverbi ähneln den entsprechenden Verbindungen des Leucins (HÜFNER).

Leucinimid $C_6H_{11}NO$. *Bildung.* Entsteht neben Leucin und Tyrosin beim K von Albuminaten mit verd. H_2SO_4 (LIMPRICHT, HESSE, *A.* 116, 201; ERLENMEYE 119, 37) oder bei der Einwirkung von wässrigem Brom darauf (HLASIWETZ, HABERI *A.* 159, 328). — Mikroskopische, rhombische Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, löslich in siedendem. Löslich in kaltem Alkohol. Schmilzt beim Erhitzen und sub in charakteristisch wolliger Form. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung (THUDI *J.* 1870, 800).

Ein mit obigem offenbar isomeres Leucinimid erhielt KOHLER (*A.* 134, 369) Erhitzen von α-Amidoisobutylessigsäure im Salzsäurestrome auf 220—230°. Es en auch, neben Benzoylleucin, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoësäure auf 200° (DES *Bl.* 30, 481). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die beim Erwi ohne zu schmelzen in Flocken sublimiren. In H_2O, NH_3, Kalilauge und verdü Säuren, auch beim Kochen, so gut wie unlöslich. Reichlich löslich in kochendem Al

7. α-Amidoönanthsäure $C_7H_{15}NO_2 = C_5H_{11}.CH_2(NH_2).CO_2H$.

Bildung. Aus Bromönanthsäure und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HEL 8, 1168). — Sechsseitige Tafeln oder ovale Blättchen. In kaltem Wasser schwer, le in heifsem löslich, nicht in absolutem Alkohol. — $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$. Dunkelblau, amor H_2O, NH_3 und Alkohol fast unlöslich. — $HCl.C_7H_{15}NO_2$. Prismen, in Wasser und A leicht löslich.

8. α-Amidocaprylsäure $C_8H_{17}NO_2 = C_6H_{13}.CH(NH_2).CO_2H$.

Bildung. Aus Oenantholammoniak, HCy und HCl (ERLENMEYER, SIGEL, *A* 344). — *Darstellung.* Oenantholammoniak wird mit dem gleichen Vol. wasserfreier säure gemischt und nach 18 Stunden das 4 fache Volumen 10 procentiger HCl zugefügt. kocht 18 Stunden lang am Kühler, dampft auf dem Wasserbade bis auf $^1/_3$ ein und fäl NH_3. Die gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blät in 150—160 Thln. siedendem Wasser löslich, nur spurenweise in Alkohol oder A Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die Verbindungen mit Säuren den durch H_2O zerlegt.

$Cu(C_8H_{16}NO_2)_2$. Blauer krystallinischer Niederschlag. — $HCl.C_8H_{17}NO_2$. Platte Nadel $HNO_3.C_8H_{17}NO_2$. Monokline Krystalle. — $H_2SO_4(C_8H_{17}NO_2)_2$. Vierseitige Tafeln, wird a leicht von Wasser zersetzt.

Amid der Amidocaprylsäure $C_8H_{18}N_2O = C_6H_{13}.CH(NH_2).CO.NH_2$ (ERLENM SIGEL, *A.* 177, 128). *Bildung.* Aus dem Nitril, durch Einleiten von Salzsäurega dessen wässrige Lösung, ohne abzukühlen. Der erhaltene Niederschlag des salza Salzes wird aus Alkohol umkrystallisirt, durch NH_3 zerlegt und die Lösung mit A ausgeschüttelt. — Krystallinisch, reagirt stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an fällt beim Kochen mit verdünnter HCl in Amidocaprylsäure und NH_4Cl.

$HCl.C_8H_{18}N_2O$. Kleine flache Säulen. — $(HCl.C_8H_{18}N_2O)_2.PtCl_4$. Vierseitige Tafel Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol. — Aus dem salzsauren Salz wird Natriumdicarbonat das Salz einer complicirten Carbaminsäure gefällt. $(C_8H_{18}N_2O)_2.C$ $C_8H_{17}N_2O.CO.O.C_8H_{19}N_2O$). Die Lösung dieses Salzes giebt erst beim Kochen mit $BaCl_2$ Niederschlag von $BaCO_3$.

Nitril der Amidocaprylsäure $C_8H_{16}N_2 = C_6H_{13}.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* steht, neben Imidocaprylnitril, aus Oenantholammoniak und HCy (ERLENMEYER, S *A.* 177, 125). — *Darstellung.* Man schüttelt in einem Stöpselglase 90 g Oenantholam mit 160 g 20 procentiger Blausäure. Nach 6—8 Minuten wird abgekühlt und die wässrige S von der öligen getrennt. Man schüttelt hierauf das Oel mit 160 g 5 procentiger HCl, lä salzsaure Lösung abfliefsen und schüttelt das Oel nochmals mit 100 g HCl. Das nicht Oel ist Imidocaprylonitril. Aus der salzsauren Lösung entfernt man suspendirtes Imid durch Ausschütteln mit Aether und neutralisirt dann genau mit NH_3. Es fällt ein Oel h das man in Aether aufnimmt. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert und das HCl-Gas behandelt. Hierdurch wird salzsaures Amidocaprylonitril gefällt, aus welchem NH_3 das freie Amidonitril abgeschieden werden kann. — Eigenthümlich riechendes Oel, bei —5 bis —6° fest, aber bei 0° wieder flüssig. In Wasser fast unlöslich, in Al und Aether in jedem Verhältniss löslich. Löst sich leicht in sehr verdünnter Salz Beim Erwärmen mit concentrirter HCl auf 70—80° geht es in Amidocaprylоami

chen damit in freie Amidocaprylsäure über. Zerfällt beim Aufbewahren in NH_3
docaprylonitril. — $HCl.C_8H_{16}N_2$. Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser **hol, unlöslich in absolutem Aether.** — $(C_8H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, in Wasser **lich, leicht löslich in Alkohol.**

$$\begin{matrix} C_6H_{13} & C_6H_{13} \\ CH.NH_2.CH \\ CO.O & CO_2H \end{matrix}$$

docaprylsäure $C_{16}H_{31}NO_4$ = $CH.NH_2.CH$ (ERLENMEYER, SIGEL). *Bildung.* n Nitril und rauchender Salzsäure bei 100°, neben Imidocaprylimid. Aus dem wird die Imidosäure durch Soda ausgezogen. — Krystallpulver, in kaltem Wasser kohol fast unlöslich, wenig löslich beim Kochen. Schmilzt bei 210—215° unter ng. Kochende 20procentige Salzsäure ist ohne Wirkung. Mit rauchender Salztstehen bei 180° Amidocaprylsäure und Oenanthol. — $Ca(C_{16}H_{30}NO_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

$$\begin{matrix} C_6H_{13} & C_6H_{13} \\ CH.NH.CH \\ CO.NH.CO \end{matrix}$$

d der Imidocaprylsäure $C_{16}H_{30}N_2O_2$ = CH.NH.CH. *Bildung.* Aus dem d concentrirter HCl bei 100°, neben der freien Imidosäure (ERLENMEYER, SIGEL). ln, in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem spurenweise löslich. Leicht löslich ol oder Aether. — $HCl.C_{16}H_{30}N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in die Lösung des Imids. — Mikroskopische Nadeln; wird durch kochendes Wasser in seine eile zerlegt. Geht beim Kochen mit conc. Kalilauge völlig in Imidocaprylsäure über.

ril der Imidocaprylsäure $C_{16}H_{29}N_3$. *Bildung.* Aus Oenantholammoniak säure (s. Nitril der Amidocaprylsäure). $2C_7H_{14}O + 2CNH + NH_3 = C_{16}H_{29}N_3 +$ RLENMEYER, SIGEL). — Oel, erstarrt bei +5 bis +6° krystallinisch. In H_2O lich, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit $AgNO_3$ in Oenan- AgCN und beim Kochen mit 20procentiger Salzsäure in Amidocaprylsäure, l. Blausäure und Ameisensäure. — $HCl.C_{16}H_{29}N_3$. Krystalle, löslich in Alkohol, wird sser in seine Bestandtheile zerlegt.

oarachinsäure $C_{20}H_{38}(NH_2)O_2$.
lung. Aus Nitroarachinsäure und $SnCl_2$ (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: nig löslich in Aether, mehr in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Basen und

XXXII. Schwefelderivate der Fettsäuren.

xistiren Derivate des zwei- und des sechswerthigen Schwefels. Zweiwerder Schwefel in den Thiosäuren $C_nH_{2n+1}.COSH$, welche durch Austausch von n OH in der Carboxylgruppe gebildet werden. Wahrscheinlich wird es möglich ch das zweite Sauerstoffatom des Carboxyls gegen Schwefel auszuwechseln: : wenigstens existiren analoge Körper in der aromatischen Reihe. — In den uren der Fettsäuren $(SO_3H).C_nH_{2n}.CO_2H$ ist sechswerthiger Schwefel enthalten. Sulfinsäuren analoge Körper z. B. $CH_2\langle^{SO.OH}_{COOH}$ sind bis jetzt nicht dargestellt. säuren mit dem SH-Rest im Alkoholradikal, z. B. $CH_2(SH).CO_2H$ sind als Subprodukte der Oxysäuren $C_nH_{2n}(OH).CO_2H$ bei diesen beschrieben.

1. Thiosäuren $C_nH_{2n}SO = C_nH_{2n+1}.CO.SH$.

1 Behandeln der Fettsäuren mit P_2S_5 wird der Sauerstoff der HO-Gruppe gegen ausgetauscht (KEKULÉ, *A.* 90, 309). Leichter erhält man die Thiosäuren bei irkung von Säurechloriden auf KHS. Wendet man Mercaptane oder Mercaptan-, so entstehen die Ester der Thiosäuren. Thiosäuren werden auch gebildet beim der zusammengesetzten Ester der Phenole mit alkoholischem KHS (KEKULÉ, 1861). $C_6H_5.O.C_2H_3O + KHS = C_2H_3O.SK + C_6H_5.OH$. Wahrscheinlich giebt tzung der Alkylisothiacetanilide durch die theoretische Menge (titrirter) Salzsäure meines Mittel ab zur Darstellung von Thiosäurester. $CH_3.C(S.C_2H_5)N(C_6H_5)$ $- H_2O = CH_3.CS.OC_2H_5 + C_6H_5.NH_2.HCl$ (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062). säuren sind unangenehm riechende Flüssigkeiten von niedrigerem Siedepunkte ntsprechenden Fettsäuren. Ihre Salze der schweren Metalloxyde zerfallen leicht ldung von Schwefelmetallen. Die Ester werden durch concentrirte Kalilauge in

Mercaptan und Fettsäuren zerlegt: $CH_3.CO.S.C_2H_5 + KOH = CH_3.CO_2K +$ (MICHLER, *A.* 176, 184). Der Sauerstoff der Thiosäuren kann durch den Imid ersetzt werden. Von den so gebildeten Thioimidsäuren z. B. $CH_3.C(NH)SH$ nur die Ester [z. B. $CH_3.C(NH).SC_2H_5$] existenzfähig (s. Thiacetanilid).

1. Thioameisensäure $CH_2OS = H.CO.SH$ (?).

Bildung. Beim Erhitzen von Bleiformiat im Schwefelwasserstoffstrome bei 300° (WÖHLER, *A.* 91, 125). Entsteht nicht aus Ameisensäure und P_2S_5 (Hı 126, 68). — Feine Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Schmilzt bei 120° und sublimirt. Salzsäure und Alkalien sind ohne Wirkung PRICHT, *A.* 97, 361). Die Analysen entsprechen nicht der Formel CH_2SO; sie einen bedeutenden Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Ester der gechlorten Thioameisensäure $C_3H_5ClOS = Cl.CO.S.C_2H_5$ (S *J. pr.* [2] 7, 252). *Bildung.* Aus $CO.Cl_2$ und Mercaptan. — Schwach nach M riechende Flüssigkeit. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 1,184 bei 16°. Zerfällt mit alkoholat in KCl und $CO\langle^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$ und mit Ammoniakgas in Salmiak und $NH_2.C$

2. Thioessigsäure (Thiacetsäure) $C_2H_4OS = CH_3.CO.SH$.

Bildung. Aus Chloracetyl und KHS (JAQUEMIN, VOSSELMANN, *J.* 1859, 35 Erhitzen von Bleiacetat mit entwässertem Natriumhyposulfit $Na_2S_2O_3$ (FRÖHDE, 543). — *Darstellung.* 300 g P_2S_5 und 108 g Eisessig werden in eine Retorte geb erhitzt, bis die Reaktion eintritt. Man entfernt dann das Feuer, weil alle Thioessigsä die frei werdende Wärme von selbst überdestillirt (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, Stechend nach Essigsäure und H_2S riechende Flüssigkeit. Siedep.: 93°; spec. 1,074 bei 10°. Wird bei —17° nicht fest. Löst sich in Wasser, besonders in leichter in Alkohol. Concentrirte Salpetersäure wirkt explosionsartig ein: es wir gebildet. Zersetzt sich beim Kochen mit P_2S_5. Für sich im Rohr auf 180— hitzt, werden Schwefel und H_2S abgeschieden. PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $SH + PCl_5 = C_2H_3O.Cl + HCl + PSCl_3$. Starke Säure.

Salze: ULRICH, *A.* 109, 275. $Na.C_2H_3OS + \frac{1}{2}H_2O$. — KĀ. Leicht in W Alkohol lösliche Krystalle. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Krys $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orthorhombische Krystalle (?). Löslich in Alkohol. — $Pb\bar{A}_2$. Schwe Nadeln. Scheidet sehr bald PbS aus. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein weißer Nie der sehr bald schwarz wird durch Bildung von HgS.

Methylester $CH_3.C_2H_3OS$. *Bildung.* Aus Bromacetyl und Methylsulfid (CAHOURS, *Bl.* 25, 562). $C_2H_3O.Br + 2(CH_3)_2S = CH_3.C_2H_3OS + S(CH_3)_3Br$. — 62—68° (C.); 95—96° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

Aethylester $C_2H_5.C_2H_3O.S$. *Bildung.* Aus C_2H_3OCl und $C_2H_5.SH$, ab aus Essigäther und P_2S_5 (MICHLER, *A.* 176, 182). — Unangenehm riechende Fl Siedep.: 116,0—116,2° bei 749,3 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 461). Liefert Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Aethylsulfonsäure (LUKASCHEWICZ, *Z.* 18 Uebermangansaures Silber oxydirt zu Essigsäure und Aethylsulfonsäure (BECKM

Normalpropylester $C_3H_7.C_2H_3OS$. Siedep.: 135—137° (WALLACH, BLEIB
Isopropylester $C_3H_7.C_2H_3OS$. Siedep.: 124—127° (W., B.).
Isobutylester $C_4H_9.C_2H_3OS$. Siedep.: 148—150° (W., B.).

Anhydrid $(CH_3.CO)_2S$. *Bildung.* Aus Essigsäureanhydrid und P_2S_5 (K aus $C_2H_3O.Cl$ und K_2S (JAQUEMIN, VOSSELMANN); bei der Destillation von sauren Blei (KEKULÉ, LINNEMANN). — Flüssig, Siedep.: 121°. Unlöslich in Zerfällt mit kaltem Wasser langsam in Essigsäure und Thioessigsäure. Verdün petersäure oxydirt zu (Essigsäure und) Schwefelsäure.

Acetyldisulfid $C_4H_6O_2S_2 = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3$ (KEKULÉ, LINNEMANN, 278). *Bildung.* Aus thioessigsaurem Salz und Jod; bei der Elektrolyse der T säure (BUNGE, *B.* 3, 297); aus Thiacetsäureanhydrid (in ätherischer Lösung) u (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 465). — Krystalle, Schmelzp.: 20°. Unlöslich in H_2 löslich in Alkohol oder CS_2. Zerfällt mit kaltem Wasser langsam, rasch beim oder durch Alkalien in Schwefel und Thioessigsäure. Zersetzt sich bei der De unter Abgabe von Thioessigsäure.

Amid der Dithioessigsäure $C_2H_5NS = CH_3.CS.NH_2$ (BERNTHSEN, *A.* *Bildung.* Aus Acetonitril und H_2S. — *Darstellung.* Aus Acetamid und P_2S_5 (E *B.* 11, 340). — Monosymmetrische Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelz bis 108,5°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Giebt mit $HgCl_2$ ein

…liche, in Nadeln krystallisirende Verbindung. Sehr leicht veränderlich: Säuren oder Basen …legen das Thioamid in Essigsäure, NH_3 und H_2S. Mit Silberlösung entsteht sofort ein …iederschlag von Ag_2S.

Amid der Nitrodithioessigsäure $C_2H_4N_2O_2S = CH_2(NO_2).CS.NH_2$ (STEINER, *B.* …, 1177; 9, 779). *Bildung.* Trocknes Knallquecksilber wird unter absolutem Aether durch …ocknen H_2S zerlegt. $CHg(NO_2).CN + 2H_2S = CH_2(NO_2).CS.NH_2 + HgS$. — Mikroskopische Krystallnadeln. In Wasser unlöslich, löslich in Aether und Alkohol. Verpufft unter …°. Zerfällt in ätherischer Lösung mit H_2S in Rhodanammonium und Oxalsäure. $CH_2(NO_2).CSNH_2 + H_2S = 2NH_4.CNS + C_2H_2O_4 + S$. Zersetzt sich beim Erwärmen …it Wasser: $CH_2(NO_2).CSNH_2 = CO_2 + NH_4.CNS$.

…Thiopropionsäure $C_3H_6OS = C_2H_5.CS.OH$.

Bildung. Beim Kochen von Propionitril $C_2H_5.CN$ mit alkoholischem KHS, im Schwefel…erstoffstrome, entsteht β-thiopropionsaures Natrium $NaC_3H_5.CS.O) + H_2O$. …es Salz krystallisirt, entwickelt mit $POCl_3$ das Chlorid $C_2H_5.CS.Cl$ und giebt mit …zucker einen ziemlich löslichen Niederschlag, der in der Kälte beständig ist (Unter…ied von α-thiopropionsaurem Blei) (DUPRÉ, *Bl.* 29, 304).

Thiobuttersäure $C_4H_8OS = C_3H_7.CO.SH$.

Bildung. Aus Buttersäure und P_2S_5 (ULRICH, *A.* 109, 280). — Unerträglich riechende …sigkeit. Siedep.: 130°. In H_2O wenig, leichter in Alkohol löslich.

$Pb(C_4H_7OS)_2$. Voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser und auch in …kohol, daraus beim Erkalten krystallisirend.

…tinkörper $C_nH_{2n+2}SO_3 = (OH)S(C_nH_{2n+1})_2.C_nH_{2n}.CO_2H$.

Die Bromessigsäure verbindet sich direkt mit Alkylsulfiden $(C_nH_{2n+1})_2S$, und zwar … den niederen Sulfiden $([CH_3]_2S)$, weit leichter als mit höheren Sulfiden $([C_5H_{11}]_2S)$. …$H_3)_2S + CH_2Br.CO_2H = Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. Die Verbindungen sind nicht als ein…che Additionsprodukte zu betrachten, weil in ihnen das Brom gegen andere Gruppen …O, Säurereste) ausgetauscht werden kann. Die Thetine sind den Sulfinen $S(CH_3)_3(OH)$ …loge Körper, nur sind sie weit weniger basisch (sie verbinden sich nicht mit CO_2 …er HCN), da sie einen Säurerest enthalten. Von starker Salpetersäure werden sie …Sulfonsäuren $C_nH_{2n+1}.SO_3H$ übergeführt (LETTS, *J.* 1878, 683). Eine analoge …lagerung von Alkylsulfiden an Jodessigsäure findet nicht statt.

Dimethylthetin $C_4H_{10}SO_3 = (OH)S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Bro…id mit Silberoxyd (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 682). Große, zerfließliche Krystalle. …eniger in Alkohol löslich als in Wasser. Schwache Base. — Geht bei 8tägigem Stehen … Vacuum, über Schwefelsäure, in das Anhydrid $C_4H_8SO_2$ über. — Zerfällt beim Er…en in Trimethylsulfincarbonat und CO_2.$2C_4H_{10}SO_3 = [S(CH_3)_3]_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. — …rd durch starke Salpetersäure in Methylsulfonsäure CH_3SO_3H und Methylsulfon …$H_3)_2SO_2$ übergeführt. Mit $KMnO_4$ entsteht nur Methylsulfon (LETTS, RICHARDSON, *J.* …58, 684). — Die Salze sind wenig löslich in Alkohol (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 681).

Chlorid $C_4H_9SO_2.Cl$. *Bildung.* Aus dem Sulfat mit $BaCl_2$. Krystallinisch zer…eßlich. — $(C_4H_9SO_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. — $C_4H_9SO_2.Br$. Große rechtwinklige …eln (aus Alkohol). Zerfließlich. Unlöslich in Aether. Wird durch Zinkstaub oder Zink …d Salzsäure in HBr, Essigsäure und Methylsulfid gespalten. Zerfällt beim Erhitzen in …glykolsäure, Brommethyl und Trimethylsulfinbromid. $2C_4H_9SO_2Br = S(CH_2.CO_2H)_2 + …H_3)_3Br + (CH_3)_2S$ (LETTS, *J.* 1878, 684). — Löst Bleioxydhydrat, dabei das in Blättchen krys…rende Salz $C_4H_9SO_2.2PbBr_2$ liefernd. — $(C_4H_9SO_2Br)_2.PtBr_4$. — $C_4H_9SO_2.HJ$ scheidet … beim langsamen Verdunsten einer mit HJ versetzten Dimethylthetinlösung in krystallinischen …sten ab. Bleibt die Base längere Zeit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in Berührung, so …det sich das Superjodid $C_4H_9SO_2J.J$, in dem Kaliumpermanganat ähnlichen Krystallen … — Beim Erwärmen von Dimethylthetin mit HJ wird Jod frei. — $C_4H_9SO_2.HNO_3$. Große …stalle. — $(C_4H_9SO_2)_2.H_2SO_4$. — *Darstellung.* Aus dem Bromid mit Ag_2SO_4. Krystalli…, nicht zerfließlich. — Zerfällt bei der Destillation in Trimethylsulfinsulfat und CO_2. …$H_9SO_2)_2.H_2SO_4 = [S(CH_3)_3]_2SO_4 + 2CO_2$.

Aethylester. Das Bromid des Dimethylthetinäthylesters $Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$ …steht aus Bromessigsäureäthylester und Methylsulfid (LETTS, COLLIE, *J.* 1878, 685). …tallisirt: äußerst hygroskopische in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. Beim Behan…n mit Silberoxyd scheint sofort freies Dimethylthetin $OH.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ zu ent…hen. — $(Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2C_2H_5)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus …ßem Wasser in hellorangefarbenen Blättchen.

Diäthylthetinbromid $C_6H_{13}SO_2Br = Br.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus essigsäure und Aethylsulfid (LETTS, *J.* 1878, 683). — Grofse Prismen (aus Alkohol). löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. — Giebt beim Kochen mit Bleioxyd Krystalle von $C_6H_{12}SO_2.2PbBr_2$. — Das Bromid liefert bei der Oxydation durch Sa säure Aethylsulfonsäure. — $(C_6H_{13}SO_2Cl)_2.PtCl_4$.

Dipropylthetinbromid $C_8H_{17}SO_2Br = BrS(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$. Liefert mit Pl oder $PbCO_3$ gekocht zwei in Nadeln krystallisirende Verbindungen $C_8H_{16}SO_2.2$ und $C_8H_{16}SO_2.3PbBr_2$ (LETTS).

Diisobutylthetinbromid $C_{10}H_{21}SO_2Br$. Liefert mit $Pb(OH)_2$ zwei Verbind $C_{10}H_{20}SO_2.3PbB_2$ und $C_{10}H_{20}SO_2.5PbBr_2$ (LETTS).

Diisoamylthetinbromid $C_{12}H_{25}SO_2Br$ giebt mit $Pb(OH)_2$ keine feste Verbi (LETTS).

2. Sulfonsäuren $C_nH_{2n-1}O_2.SO_3H$.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit den Fettsäuren zu zweibas Sulfonsäuren, die sehr beständig sind, und deren Salze sich gröfstentheils sehr lei Wasser lösen. Das Schwefelsäureanhydrid lagert sich dabei an das mit dem Ca verbundene Kohlenstoffatom an (HEMILIAN, *A.* 176, 1), wirkt also dem Chlor oder analog. Statt des Schwefelsäureanhydrids kann man bequemer das erste Chlori Schwefelsäure SO_3HCl anwenden. Die Sulfonsäuren entstehen ferner bei der Oxy der Thioglykolsäuren $C_nH_{2n}O_2S$ mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 43). $CH_2(SH)$ $+ O_3 = (SO_2.OH).CH_2.CO_2H$ und beim Kochen der substituirten Fettsäuren mit sulfit (STRECKER, *A.* 148, 90). $CH_2Cl.CO_2H + K_2SO_3 = CH_2(SO_3H).CO_2K + KCl$. — Behandeln der Sulfonsäuren mit überschüfsigem Schwefelsäureanhydrid wird CO_2 schieden und eine zweibasische (Alkohol-)Sulfonsäure gebildet (BUCKTON, HOFMA 100, 144). $(SO_3H).CH_2.CO_2H + SO_3 = (SO_3H).CH_2.(SO_3H) + CO_2$.

Das erste Glied der Reihe — Sulfoameisensäure $(SO_3H).CO_2H$ — ist noch dargestellt.

1. Sulfoessigsäure $C_2H_4SO_5 = (SO_3H).CH_2.CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bildung. Aus Chloracetyl und Ag_2SO_4 bei 120° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131 — *Darstellung.* Man leitet SO_3 in Eisessig, erwärmt, verdünnt mit Wasser und neut mit $BaCO_3$ (MELSENS, *A.* 52, 276). — Eisessig und SO_3HCl werden auf 140° erhitzt (BAUM *A.* 140, 81). — Chloressigsäure wird mit Kaliumsulfitlösung am Kühler gekocht, die eingedampft und mit Alkohol das rohe Sulfosalz ausgezogen. Es wird mit Alkohol und zerlegt (COLLMANN, *A.* 148, 109). Zweckmäfsiger wendet man Ammoniumsulfit an u fernt den gebildeten Salmiak durch Kochen mit Bleioxyd (HEMILIAN, *A.* 168, 145). — tallisirt beim langsamen Verdunsten in der Kälte in zerfliefslichen Krystallen C_2 $+ 1\frac{1}{2}H_2O$; bleibt aber auch oft lange syrupartig. Schmelzp.: 62°. Bei der Einw von PCl_5 auf das Natriumsalz entsteht das Chlorid der gechlorten Sulfoessigsäur MENS, *B.* 6, 659). $C_2H_2Na_2SO_5 + 3PCl_5 = CHCl(SO_2Cl).CO.Cl + PCl_3 + 2POCl_3 +$ $+ HCl.$ (?)

Salze: MELSENS.

$K.C_2H_3SO_5$. Dicke, sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (ANDR *B.* 13, 1425). — $K_2.C_2H_2SO_5 + H_2O$. Nadeln und kurze Prismen. — $Ba\bar{A} + H_2O$. lösliche Blättchen. — $Pb\bar{A}_2$. Krystallwarzen. — $Ag_2\bar{A} + H_2O$.

Aethylsulfoessigsäure $C_4H_8SO_5 = (SO_3H).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bein leiten von HCl durch das in absolutem Alkohol suspendirte Silbersalz der Sulfoessi (MELSENS). — Syrup. Löslich in Wasser. — Das Silbersalz $C_2H_2O_2(C_2H_5)SO_3Ag$ k lisirt in Blättchen, ist zerfliefslich, schmilzt bei 100° und löst sich in absolutem A

Aus Essigsäureanhydrid und SO_3HCl soll (BAUMSTARK, *A.* 140, 83) eine zweib Säure $C_2H_4SO_7$ entstehen. Dieselbe ist wohl nur eine Gemenge von Sulfoessigsäu Disulfometholsäure $CH_4S_2O_6$.

Sulfochloressigsäure $C_2H_3ClSO_5 = (SO_3H).CHCl.CO_2H$ (RATHKE, *A.* 161 *Bildung.* Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Kaliumsulfit erhält man da $K_2.C_2HClSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Quadratoctaëder, in Wasser aufserordentlich löslich; sich nicht beim Kochen mit concentrirter Kalilauge.

Chlorid der Sulfochloressigsäure $C_2HCl_3SO_3 = (SO_2.Cl).CHCl.CO.Cl$ (SE *B.* 6, 659). *Bildung.* Aus PCl_5 und sulfoessigsaurem Natrium. — Flüssig, S 130—135° bei 150 mm. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thioglykolsäure (SH CO_2H reducirt. Zerfällt mit Wasser in Sulfoessigsäure, CO_2, HCl und $CCl_3.SO_2Cl$. auffallende Reaktion kann zwar durch die Gleichung $3C_2HCl_3SO_3 + 5H_2O = 2C_2$

$_4SO_2 + CO_2 + 5HCl$ veranschaulicht werden, es ist aber wahrscheinlicher, dass das ...annte Chlorid der Sulfochloressigsäure ein Gemenge verschiedener Körper ist.

Disulfoessigsäure $C_2H_4S_2O_8 = (SO_3H)_2.CH.CO_2H$ (RATHKE, *A.* 161, 154). Giefst ... in eine 80° warme, concentrirte Lösung von Kaliumsulfit allmählich eine concentrirte ...g von Chloralhydrat, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz von Disulfo...säurealdehyd, und aus dem Filtrat erhält man, beim weiteren Abdampfen, ein ...elsalz der Mono- und Disulfochloressigsäurealdehyde.

a) Doppelsalz des Disulfoessigsäurealdehyds $(SO_3K)_2.CH.COH + HKSO_3 + H_2O$. ...allisirt in schwerlöslichen, sehr kleinen Krystallwarzen oder mit $2H_2O$ in rhombischen ... Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $C_2HCl_3O + 4K_2SO_3 + H_2O = [(SO_3K)_2$. ...HO + $KHSO_3] + 3KCl + K_2SO_4$. Zerfällt beim Kochen mit K_2CO_3 in disulfomethol... Salz, Formiat und Sulfit: $(SO_3K)_2.CH.CHO.KHSO_3 + K_2CO_3 = CH_2(SO_3K)_2 + K.CHO_2$ ...$SO_3 + CO_2$. — Beim Behandeln mit Brom oder Kochen mit Salzsäure wird das Kalium...k zerstört, und man erhält das freie Salz: $(SO_3K)_2.CH.CHO + H_2O$, kleine Prismen, in ...r schwer löslich. — $(SO_3Ba)_2.CH.CHO + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus dem sulfitfreien Salz ...$BaCl_2$. — Feine Nadeln.

b) Doppelsalz des Mono- und Disulfochloressigaldehyds $C_6H_{22}Cl_3K_7S_7O_{31}$ = ...$K)_2.CCl.COH + KHSO_3] + 2[(SO_3K).CHCl.CHO + KHSO_3] + 7H_2O$. — Grofse trikline ...ille.

Kaliumsalz des Disulfobromessigaldehyds $(SO_3K)_2.CBr.COH$. *Bildung.* Aus dem (a) (s. oben) und Brom, in der Wärme (RATHKE). — Nadeln. Geht beim Aufkochen mit ...sulfit wieder in das Salz (a) über. Zerfällt beim Kochen mit K_2CO_3 in Formiat und $(SO_3K)_2$.

...lfopropionsäure $C_3H_6SO_5 = CH_3.CH(SO_3H)CO_2H$.

...ildung. Aus Propionsäure und SO_3HCl oder aus α-Chlorpropionsäure und $(NH_4)_2SO_3$ ...ATOW, *A.* 173, 5). — Syrup. — $Ca.C_3H_4SO_5 + 2H_2O$ wird aus der wässrigen Lösung ... Alkohol in Flocken gefällt. — $Ba.C_3H_4SO_5 + 2H_2O$. Glänzende Schuppen. 100 Thle. H_2O ...bei 18° 7,45 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol schwer löslich.

...ldehyd der α-Sulfopropionsäure (Akroleïnschweflige Säure) $CH_3.CH(SO_3H)$. Eine Disulfitverbindung des Aldehyds $CH_3.CH(SO_3Na).CH(OH)(SO_3Na)$ ent...aus Akroleïn (s. d.) und $NaHSO_3$ (MÜLLER, *B.* 6, 1445).

...lfobuttersäuren.

...Sulfobuttersäure $C_4H_8SO_5 = CH_3.CH_2.CH(SO_3H).CO_2H$. (HEMILIAN, *A.* 176, 1). ...ng. Aus Buttersäure und SO_3HCl oder aus α-Brombuttersäure und $(NH_4)_2SO_3$. — ...ie Säure ist ein Syrup. Beim Behandeln des Ba-Salzes mit PCl_5 entsteht das ...d der α-Chlorbuttersäure. — $Ca.C_4H_6SO_5 + 2H_2O$ wird aus der gesättigten Lösung in ...ssrigem Alkohol durch Aether in langen, feinen Nadeln gefällt (charakteristisch). Unlös... absolutem Alkohol. — $Ba\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Blättchen. Unlöslich in absolutem ...l. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 7,11 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn\bar{A} + 4H_2O$. — ...ige Prismen. — $Pb\bar{A} + 2H_2O$. Amorph. — $Cu\bar{A} + 4H_2O$. Amorpher blaugrüner Fir... Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ag_2\bar{A}$. Grofse quadratische Pris... Unlöslich in Alkohol. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur.

...Sulfobuttersäure $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Chlorbuttersäure ...und $(NH_4)_2SO_3$ (HEMILIAN). — Durchsichtige, zerfliefsliche Gallerte. — $Ba.C_4H_6SO_5$ ...). Firniss. Wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung pulvrig gefällt. Auch die ...b- und Zn-Salze sind leicht lösliche Firnisse.

B. Ungesättigte Verbindungen.

...n den ungesättigten Verbindungen erster Ordnung, d. h. solcher, welche sich von ...entsprechenden gesättigten Verbindungen nur um ein Minus von H_2 unterscheiden, ...zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung enthalten. In den folgenden, wasser...ärmeren Reihen kommt die doppelte Bindung mehrfach vor, oder zwei C-Atome sind ...dreifache Bindung zusammengekettet. $C_3H_4 = CH_2:C:CH_2$ oder $= CH_3.C:CH$. ...Die allgemeine Eigenschaft ungesättigter Körper ist ihr Vermögen, Wasserstoff, ...r, Haloïde, Haloïdsäuren u. s. w. direkt aufzunehmen. Die mehrfache Bindung ...Atome geht hierbei in einfache über. Besonders leicht geschieht dies mit Brom.

Von den Haloïdsäuren lagert sich HJ leichter als HBr und dieses wieder le HCl an ungesättigte Körper an.

I. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.
(Alkylene.)

Bildung. Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ durch wasserentziehende Mittel P_2O_5, $ZnCl_2$); — aus den Haloïdäthern $C_nH_{2n+1}J$ u. s. w. durch Kochen mit schem Kali oder durch Erhitzen mit PbO auf 220—225° (ELTEKOW, *Ж.* 10, 89); Auflösen von Gusseisen in HCl (HAHN, *A.* 129, 57; vgl. WILLIAMS, *B.* 6, 834 *J.* 1873, 299; 1874, 304). — Bei der Zersetzung complicirterer organischer Verb in der Hitze.

Die Anfangsglieder der Reihe sind Gase, dann folgen Flüssigkeiten, die Homologen sind fest. Die Carbüre C_nH_{2n} lösen sich kaum oder gar nicht ir leicht in Alkohol. Mit Cl, Br, J, HJ, HBr, HClO, H_2O, NO_2 verbinden sie si Eine Anlagerung von Wasserstoff gelingt nur auf indirektem Wege.

Die Alkylene C_nH_{2n} polymerisiren sich leicht, wenn sie mit Chlorzink od Schwefelsäure zusammengebracht werden. Daher erhält man bei der Darstel Alkylenen durch Behandeln der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit $ZnCl_2$ oder H_2SO_4, r Carbüren C_nH_{2n}, auch noch isomere Körper mit höherem Kohlenstoffgehalt. hierbei eine Wechselwirkung ein zwischen dem gebildeten Alkylen und einem noch unveränderten Alkohols (BUTLEROW, *A.* 189, 65):

1. $C_4H_{10}O - H_2O = C_4H_8$
   Trimethylcarbinol — Isobutylen.
2. $C_4H_8 + C_4H_{10}O = C_8H_{16} + H_2O$ und
   Isobutylen Trimethylcarbinol — Isodibutylen
3. $C_8H_{16} + C_4H_{10}O - H_2O = C_{12}H_{24}$.
   Isotributylen.

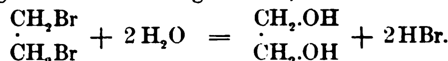
Analog ist die folgende Bildung des Isodi- und -tributylens aus Isobutylen, T carbinoljodür C_4H_9J und Kalk bei 100° (LERMONTOW, *A.* 196, 116):

1. $C_4H_8 + C_4H_9J - HJ = C_8H_{16}$ und 2. $C_8H_{16} + C_4H_9J - HJ = C_{12}H$
$(CH_3)_2.C:CH_2$ — $(CH_3)_2.C:CH[C(CH_3)_3]$ — $(CH_3)_2.C:C[$
Isobutylen — Isodibutylen — Isotribu

$(CH_3)_3.C[(OH) + H]CH:C(CH_3)_2 = (CH_3)_3.C.CH:C(CH_3)_2 + H_2O$
Trimethylcarbinol — Isobutylen — Isodibutylen.

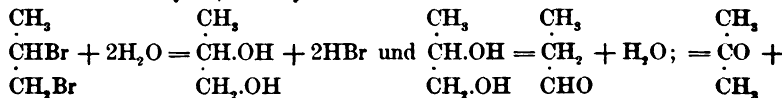
Auch die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} polymerisiren si wie es scheint aber nur dann, wenn sie eine unsymmetrische Struktur besitzen (A *B.* 12, 2076). — $CH_2:CHBr$, $CH_2:CBr_2$ polymerisiren sich z. B. leicht, n CHBr:CHBr.

Die Bromderivate $C_nH_{2n}Br_2$ der Alkylene tauschen beim Erhitzen mit 15- Wasser und Bleioxyd (zur Bindung des freiwerdenden HBr) auf 140—150° c gegen Hydroxyl aus. Es entstehen zunächst Glykole, die aber bei der hohen Te meist gleich weiter zerfallen in Wasser und Aldehyde oder Ketone. Sind die Br an ein zweifach-hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entsteht vorzugsweise da



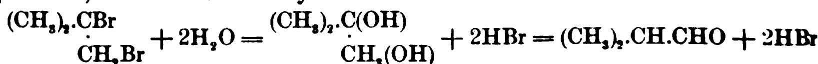
$$\begin{matrix}CH_2Br\\ \cdot\\ CH_2Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CH_2.OH\\ \cdot\\ CH_2.OH\end{matrix} + 2HBr.$$

Sind die Bromatome an ein einfach und an ein zweifach hydrogenisirtes C-Ato den, so entstehen Glykol, Aldehyd und Keton:



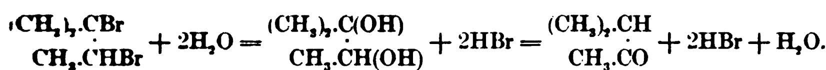
$$\begin{matrix}CH_3\\ CHBr\\ CH_2Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ CH.OH\\ CH_2.OH\end{matrix} + 2HBr \text{ und } \begin{matrix}CH_3\\ CH.OH\\ CH_2.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ CH_2\\ CHO\end{matrix} + H_2O; = \begin{matrix}CH_3\\ CO\\ CH_3\end{matrix} +$$

Sind die Bromatome an ein zweifach- und an ein gar nicht hydrogenisirte gebunden, so entstehen Aldehyde.

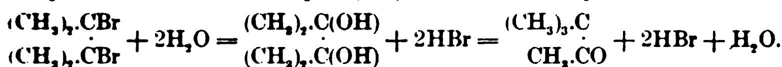


$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CBr\\ CH_2Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ CH_2(OH)\end{matrix} + 2HBr = (CH_3)_2.CH.CHO + 2HBr$$

Sind die Bromatome an einfach- und an gar nicht hydrogenisirte C-Atome g so entstehen nur Ketone.



$$\frac{(CH_3)_2.CBr}{CH_3.CHBr} + 2H_2O = \frac{(CH_3)_2.C(OH)}{CH_3.CH(OH)} + 2HBr = \frac{(CH_3)_2.CH}{CH_3.CO} + 2HBr + H_2O.$$



$$\frac{(CH_3)_2.CBr}{(CH_3)_2.CBr} + 2H_2O = \frac{(CH_3)_2.C(OH)}{(CH_3)_2.C(OH)} + 2HBr = \frac{(CH_3)_3.C}{CH_3.CO} + 2HBr + H_2O.$$

[...]kow, *Ж.* 10, 211.)

Die niederen Glieder der Reihe C_nH_{2n} liefern bei der Oxydation (mit $KMnO_4$ oder [...]) Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_4$, daneben CO_2 und Ketone. Kaliumpermanganat [...] vorzugsweise zweibasische, Chromsäure besonders einbasische Säuren. In beiden [...] werden aber dieselben Säuren gebildet. Stets erfolgt der Angriff durch das Oxy[...]mittel am Orte der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome (F. u. O. ZEIDLER, [...]97, 243).

Eine isomere Reihe von Carbüren bilden die Additionsprodukte C_nH_{2n} der aroma[...] Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Dieselben sieden bei ähnlichen Temperaturen wie [...]gesättigten Carbüren C_nH_{2n}, besitzen aber ein höheres specifisches Gewicht, liefern Brom Substitutions-, aber keine Additionsprodukte und gehen durch Salpeter[...]felsäure wieder in aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} über (WREDEN, *Ж.* 9, 253).

Ein Kohlenwasserstoff CH_2 (Methylen) existirt nicht. Statt seiner tritt bei den [...]rechenden Reaktionen Aethylen C_2H_4 auf. Chlormethyl, durch ein glühendes Rohr [...]tet, zerfällt in HCl und Aethylen (PERROT, *A.* 101, 375). $2CH_3Cl = C_2H_4 + 2HCl$. [...] Methylenjodür CH_2J_2 und Alkalimetall entsteht kein Methylen (BUTLEROW, *A.* 111, [...]; beim Erhitzen des Jodürs CH_2J_2 mit Kupfer und Wasser auf 100° erhält man [...] und C_2H_4 (BUTLEROW, *A.* 120, 356). Auch aus Holzgeist und P_2O_5 entsteht kein [...]hylen.

[Ae]thylen (ölbildendes Gas, Elayl) $C_2H_4 = CH_2:CH_2$.

Bildung. Bei der trocknen Destillation organischer Substanzen, daher im Leucht[...] (4—5%); beim Ueberleiten eines Gemenges von CS_2 und H_2S (oder PH_3) über roth[...]ndes Kupfer (BERTHELOT, *A.* 108, 194). Ein isomeres Aethylen $CH_3.CH$ (mit freien Affinitäten) existirt nicht: aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Natrium ent[...] gewöhnliches Aethylen (TOLLENS, *A.* 137, 311). — *Darstellung.* Man bringt in einen [...] von 2—3 Liter Inhalt 25 g Alkohol und 150 g Schwefelsäure, erhitzt auf 160—170° [...] ein Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. H_2SO_4 nachtropfen. Das Gas wird durch [...] Natronlauge und wieder H_2SO_4 gewaschen (ERLENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64; 192, 244). [Dar]stellung kleiner Mengen reinen Aethylens erwärmt man eine alkoholische Lösung von [...]lenbromid mit gekörntem Zink (Vorlesungsversuch, SABANEJEW, *Ж.* 9, 33). — Farbloses [...] wird bei — 1,1° und einem Drucke von 42½ Atmosphären flüssig. Bleibt unter ge[wöhnl]ichem Drucke bei — 110° flüssig. Spec. Gew. = 0,9784 (Luft = 1). 1 Vol. Wasser absor[birt] bei t° = 0,25629 — 0,0091363 · t + 0,000188108 · t² Vol. Aethylen (BUNSEN); Alkohol [(spec]. Gew. = 0,792 bei 20°) löst 3,59498 — 0,057716 · t + 0,0006812 · t² Vol. (CARIUS, *A.* [...]33). Brennt mit leuchtender Flamme. Bildet mit Sauerstoff ein heftig explodiren[des] Gemenge. Detonirt heftig, selbst in der Kälte, mit stark ozonisirtem Sauerstoff [...]EAU, RENARD, *J.* 1873, 319). Für sich stark erhitzt zerfällt es in Kohle, H, CH_4 [...]CHAND; MAGNUS), sowie in C_2H_6, C_2H_2 (BERTHELOT, *A.* 139, 277). Durch den In[duct]ionsfunken wird Aethylen in Acetylen C_2H_2 und H und dann in H und Kohle zer[legt] (WILDE, *Z.* 1866, 735). — Ueberschüssiges Aethylen mit Sauerstoff durch ein auf 400° [...]tes Rohr geleitet, liefert viel Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Aus C_2H_4 und CO_2 ent[steht] bei 400° Aldehyd (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Wird von rauchender Salpeter[säure] vollständig absorbirt unter Bildung von Oxalsäure. Chromsäurelösung oxydirt erst [bei] 20° zu Aldehyd (BERTHELOT, *A.* 150, 373). Nach O. und F. ZEIDLER (*A.* 197, 246) [entst]ehen bei der Oxydation von Aethylen mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 wesentlich Essig[säure] und Oxalsäure, neben CO_2 und Ameisensäure. — Aethylen verbindet sich mit [Schw]efelsäureanhydrid unter starker Wärmeentwickelung zu Carbylsulfat $C_2H_4.(SO_3)_2$ [...]51). Rauchende Schwefelsäure absorbirt leicht Aethylen. Von gewöhnlicher Schwefel[säure] wird das Aethylen bei 160—170° völlig absorbirt (BUTLEROW, *B.* 6, 193). Es ent[steht] hierbei Aethylschwefelsäure (FARADAY, HENNEL, *Pogg.* 9, 21 und 14, 282). — Mit [SO_3]Cl verbindet sich Aethylen, in der Kälte, zu Aethylschwefelsäurechlorid. Zugleich [entste]ht, infolge einer weiteren Einwirkung von SO_3HCl, Aethionsäurechlorid $SO_3H.C_2H_4$. [...]1. Erwärmt man das Produkt der Einwirkung, so erhält man HCl und ein Oel [...]SO_3, das bald erstarrt und mit Wasser in die Anhydride $C_2H_4SO_3$ der Isäthionsäure $C_2H_4SO_3$ (das Anhydrid einer Säure $C_2H_6SO_4$) zerfällt (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 566). Aethylen verbindet sich mit conc. Jod- oder Bromwasserstoffsäure bei 100° zu C_2H_5J [und] C_2H_5Br, aber nicht mit HCl (BERTHELOT, *A.* 104, 184; 115, 114). — C_2H_4 wird von

HClO absorbirt unter Bildung von salzsaurem Glykol (CARIUS, *A.* 126, 197). Unt chlorigsäureanhydrid erzeugt chloressigsaures Chloräthyl $C_2H_4Cl.C_2H_2ClO_2$. Mit ClO_2 e steht Chloressigsäure. Aus Aethylen und Chlorschwefel entstehen $C_2H_4.SCl_2$ (S. 142) u $(C_2H_4)_2.Cl_2S_2$ (S. 145). — Bei Gegenwart von Platinschwarz verbindet sich Aethylen i Wasserstoff zu Aethan C_2H_6 (WILDE, *B.* 7, 354).

Fluorboräthylen $C_2H_3BFl_2$. *Bildung.* Aus Aethylen und BFl_3 im Sonnenlicht l 25—30°; (LANDOLPH, *B.* 12, 1586). — Flüssig; Siedep.: 124—125°; spec. Gew. = 1,04 bei 23°. Dampfdichte = 2,55 (ber. = 2,62). Zerfällt mit Wasser in Borsäure und ein leicht flüchtigen Körper (Fluoräthyl?).

Aethyleneisenchlorür $C_2H_4.FeCl_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus $FeCl_2$ und Aeth bei 150° (KACHLER, *B.* 2, 510). — *Darstellung.* 5 g $FeCl_3$ werden in 50 g Aether gelöst u auf je 10 ccm Lösung 1 g Phosphor und 3 ccm CS_2 zugefügt. Man erhitzt 6—8 Stunden im Rohr auf 100°. — Prismen oder lange, flache Blättchen; leicht löslich in Wasser. — $C_2H_4.FeBr_2.2H_2O$. — *Darstellung.* C_2H_4 wird im Sonnenlicht in eine conc. wässrige Lösu von $FeBr_2$ geleitet. — Schwach grünliche, sehr zerfließliche Krystalle (CHOJNACKI, 1870, 420).

Aethylenplatinchlorür $C_2H_4.Pt.Cl_2$ (ZEISE, *Pogg.* 21, 497 u. 542; 40, 234). *Bildung.* Beim Kochen von $PtCl_4$ mit Alkohol; bei der Absorption von C_2H_4 durch Lösung von $PtCl_2$ in conc. HCl (BIRNBAUM, *A.* 145, 69). — *Darstellung.* 1 Thl. P und 10 Thle. Weingeist (spec. Gew. = 0,823) werden bis auf $^1/_6$ abdestillirt. Es verbleibt rothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vacuum $C_2H_4.PtCl_2$ hinterlässt. Wird die Flüssigkeit mit dem 4fachen Volumen H_2O versetzt, filtrirt und dann $^1/_6$ Thl. Salmiak ($^1/_4$ Thl. KCl) darin aufgelöst, so erhält man nach dem Verdampfen bis auf $^1/_3$ des Vol Krystalle des NH_4Cl- (oder KCl-) Doppelsalzes, welche man durch Lösen in wenig war Wasser und Verdunsten im Vacuum reinigt. — Aethylenplatinchlorür ist eine gelbe, in W ziemlich schwer lösliche Masse, die sich am Lichte zersetzt. Beim Kochen mit W wird alles Platin metallisch gefällt. Bei Gegenwart von viel Salzsäure ist die wäs Lösung beständig. Erwärmt man die wässrige Lösung mit überschüssigem Kali, so ein schwarzes Pulver nieder, das, nach dem Trocknen erhitzt, heftig verpufft. D Silberlösung wird aus der Lösung von Aethylenplatinchlorür in der Kälte nur ein T des Chlors als AgCl gefällt. Verbindet sich direkt mit NH_3, KCl, NH_4Cl.

$NH_3.C_2H_4.PtCl_2$. Wird durch Fällen des freien Aethylenplatinchlorürs oder seiner D salze mit $(NH_4)_2CO_3$ oder NH_3 als hellgelber, wenig beständiger Niederschlag erhalten. durch Salzsäure in das Doppelsalz $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2$ über. — $(C_2H_5)_2NH.C_2H_4.PtCl_2$. — (C_2H_4) $C_2H_4.PtCl_2$. — $(C_2H_4)N_2H_4.(C_2H_4.PtCl_2)_2$ (MARTIUS, GRIESS, *A.* 120, 326). — $NH_4Cl.C_2H_4.P$ $+ H_2O$. Citronengelbe, schiefe, rhombische Säulen. — $KCl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$. Gelbe, rhombische Säulen, löslich in 5 Thln. mäßig warmem Wasser, weniger in Weingeist. Sch sich am Licht. Entwickelt bei 200° Aethylen. — $KBr.C_2H_4.PtBr_2 + H_2O$. Hellgelbe K (CHOJNACKI, *Z.* 1870, 421). — $C_2H_4.(P[OC_2H_5]_3.PtCl_2)_2$. *Bildung.* C_2H_4 wird in eine holische Lösung von $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2$ (S. 133) geleitet (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* 18, Schwere, gelbe Flüssigkeit, unlöslich in H_2O. Entwickelt auf Zusatz von NH_3 oder Aethylen. — $NH_4Cl.C_2H_4.IrCl_2$ und $(C_2H_4.KCl)_2.IrCl_2$ entstehen aus Iridiumchlorid und lutem Alkohol unter Zusatz von KCl (oder NH_4Cl). Braunrothe, wasserhaltige Kry (SADTLER, *Bl.* 17, 54).

Aethylenchlorid $C_2H_4.Cl_2 = CH_2Cl.CH_2Cl$. *Bildung.* Soll nach KRÄMER (*B.* 3, neben Aethylidenchlorid aus C_2H_5Cl und Cl gebildet werden, was STÄDEL (*Z.* 1 197; *A.* 195, 183) bestreitet. — *Darstellung.* Man leitet C_2H_4 in ein schwach erw Gemenge von 2 Thln. Braunstein, 3 Thln. NaCl, 4 Thln. H_2O und 5 Thln. H_2SO_4 und d lirt erst ab, wenn das Gemisch gelb geworden ist (LIMPRICHT, *A.* 94, 245). — Fl Siedep.: 84,9° (PIERRE); 83,5° (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 182); spec. Gew. = 1,28082 b (gegen Wasser von 4°) (THORPE); = 1,28034 bei 0° (PIERRE); = 1,2562 bei 20° (HAA Siedep.: 84,5—85° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,2521 bei 20° (gegen Wasser von BRÜHL, *A.* 203, 10). — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in KCl Chloräthylen C_2H_3Cl.

Monochloräthylenchlorid $C_2H_3Cl_3 = CH_2Cl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus C_2H_3Cl $SbCl_5$ (REGNAULT); aus Chloräthyl und Chlor (KRÄMER). — Siedep.: 115°; spec. Gew. 1,4223 bei 0° (PIERRE, *A.* 80, 127); = 1,422 bei 17°. Zerfällt mit alkoholischem Ka KCl und $C_2H_2Cl_2$. Isomer mit $CH_3.CCl_3$ (S. 107). — Entwickelt mit Natrium C $C_2H_2Cl_2$, H und Acetylen (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 10, 1496; 11, 61).

Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$. a) Unsymmetrisches a-$CH_2Cl.CCl_3$. Durch Chlo von Aethylenchlorid oder $CH_2Cl.CHCl_2$ entsteht ein bei 135° (REGNAULT), 138,6° (Pi siedendes $C_2H_2Cl_4$. Spec. Gew. = 1,6116 bei 0° (P.), = 1,576 bei 19° (R.). Giebt

[…]triumalkoholat: $C_2HCl_4.OC_2H_5$ und $CH_2(OC_2H_5).CO_2Na$. Ist wohl nur ein Gemenge […] s-$C_2H_2Cl_4$ (Siedep.: 147°) und a-$C_2H_2Cl_4$ (Siedep.: 127,5° (S. 107) (STÄDEL, *A.* 195, 187).

b) **Symmetrisches** s-$CHCl_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Acetylen und $SbCl_5$ (BER[…]THELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 254); aus Dichloraldehyd und PCl_5 (PATERNÒ, PISATI, […] 1871, 508). — Siedep.: 147° (cor.); spec. Gew. = 1,614 bei 0°, = 1,578 bei 24,3°. […]bt mit alkoholischem Kali bei 88° siedendes C_2HCl_3. Zerfällt bei 100stündigem Er[…]hitzen auf 360° in HCl und Perchlorbenzol C_6Cl_6.

Pentachloräthan $C_2HCl_5 = CHCl_2.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aethylen[…]chlorid (PIERRE) oder Chloräthyl (REGNAULT): aus Chloral und PCl_5 (PATERNÒ, *A.* 151, […]). — Siedep.: 159,1° (cor.); spec. Gew. = 1,70893 bei 0°, = 1,69263 bei 10,15° (gegen […]wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 192). Ausdehnungscoëfficient: THORPE. Erstarrt […]rhalb — 18°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und C_2Cl_4.

Perchloräthan (Dreifachchlorkohlenstoff) $C_2Cl_6 = CCl_3.CCl_3$. *Bildung.* Ist […] Endprodukt der Chlorirung von C_2H_5Cl oder Aethylenchlorid. Entsteht auch beim […]loriren verschiedener Aethylverbindungen in der Sonne. Aus Chloracetyl und über[…]schüssigem PCl_5 bei 180° (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 328); aus Propylchlorid oder Iso[…]butylchlorid und überschüssigem JCl_3 bei 200° (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1298). — *Dar[…]stellung.* Man bringt C_2H_5Cl oder $C_2H_4Cl_2$ und überschüssiges Chlor in der Sonne zusammen. […] Krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in rhombischen, campher[…]artig riechenden Tafeln. Schmilzt und siedet bei 187° (cor.) (HAHN, *B.* 11, 1735). Spec. […]w. = 2,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1070). Alkoholisches Kali erzeugt, bei anhaltendem […]hitzen auf 100° im Rohr, C_2H_4, H und Oxalsäure (BERTHELOT, *J.* 1858, 396), auch […] festem Kali erhält man bei 200° Oxalsäure (GEUTHER, *J.* 1859, 277). Beim Kochen […] Natriumalkoholat, unter Druck, entstehen Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 und die Zersetzungs[…]produkte desselben durch $C_2H_5O.Na$ (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 316). Reduktions[…]mittel, wie Zink und verdünnte H_2SO_4 (GEUTHER, *A.* 107, 212) oder alkoholisches KHS […]NAULT) u. a., reduciren zu Perchloräthylen C_2Cl_4. Diese Reaktion tritt auch ein, […] der Dampf von C_2Cl_6 durch eine glühende Röhre geleitet wird. SO_3 wirkt bei […] nach der Gleichung ein: $CCl_3.CCl_3 + 2SO_3 = CCl_3.COCl + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, […] 156, 342). Daneben entstehen $COCl_2$ und SO_2 (ARMSTRONG, *J.* 1870, 397).

Chloräthylen (Vinylchlorid) $C_2H_3Cl = CH_2:CHCl$. *Bildung.* Aus Aethylen[…]bromid (REGNAULT) oder Aethylidenchlorid (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 224) und alko[…]holischem Kali. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von Aethylenchlorid und alkoho[…]lischem Kali 4 Tage in der Kälte stehen und erwärmt dann. — Flüssig; Siedep.: — 18 bis […]15°. Verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_2H_3Cl_3$. Geht an der Sonne in eine **poly[…]mere Verbindung** über, eine zähe, amorphe, unlösliche Masse, die über 130° unter […]setzung schmilzt. Spec. Gew. = 1,406 (BAUMANN, *A.* 163, 317).

Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$. **Unsymmetrisches** a-**Dichloräthylen** $CH_2:CCl_2$. […]dung. Aus gechlortem Aethylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ und alkoholischem Kali (REG[…]NAULT). — Siedep.: 37° (KRÄMER, *B.* 3, 261); spec. Gew. = 1,250 bei 15°. Verbindet […] direkt mit Chlor. Geht sehr bald in eine polymere, amorphe Masse über.

Symmetrisches Dichloräthylen (Acetylendichlorid) s-$CHCl:CHCl$. *Bil[…]dung.* Durch Destillation der Verbindung von Acetylen mit $SbCl_5$. $C_2H_2.SbCl_5 =$ […]$Cl_2 + SbCl_3$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 253). — Siedep.: 55°.

Trichloräthylen $C_2HCl_3 = CHCl:CCl_2$. *Bildung.* Aus den beiden isomeren Ver[…]bindungen $C_2H_2Cl_4$ und alkoholischem Kali. Aus C_2Cl_6 mit Zink und verd. H_2SO_4 […]CHER, *J.* 1864, 481). Aus wasserfreiem Chloral und P_2S_5 bei 160—170° (PATERNÒ, […]MALOBO, *B.* 7, 81). — Siedep.: 88°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali: […]$Cl_2.OC_2H_5$. Verbindet sich mit Chlor zu C_2HCl_5.

Perchloräthylen $C_2Cl_4 = CCl_2:CCl_2$. *Bildung.* Aus festem Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 […] Einwirkung starker Hitze oder durch Behandeln mit Reduktionsmitteln. — *Dar[…]stellung.* 1 Thl. C_2Cl_6 und 2 Thle. Anilin werden auf 170° erhitzt, das Destillat mit dem […]chen Gewicht Anilin bei 130—145° destillirt (BOURGOIN, *Bl.* 23, 344). — Aus C_2Cl_6 mit Zink […] verd. H_2SO_4 (GEUTHER, *A.* 107, 212) oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung […] C_2Cl_6 mit Zinkfeile. — Flüssig; Siedep.: 121°; spec. Gew.: = 1,6595 bei 0°, = 1,619 […] 20°. Verbindet sich mit trocknem Chlor, in der Sonne, zu C_2Cl_6; aber unter einer […]chicht Wasser bildet sich zugleich Trichloressigsäure. Schwefelsäureanhydrid bildet bei […] Trichloracetylchlorid. $CCl_2:CCl_2 + SO_3 = CCl_3.COCl + SO_2$. Beim Erhitzen mit […]triumalkoholat auf 100—120° werden wesentlich Dichloressigester und diäthylglyoxyl[…]saures Natrium und daneben wenig Trichloräthoxyläthylen $C_4H_5Cl_3O$ und dreibasischer […]chloressigäther $C_8H_{16}Cl_2O_3$ gebildet (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Die Reaktion […]läuft in der Weise, dass zuerst — und zwar eine um so mehr größere Menge, je kürzer

die Einwirkung dauerte — Trichlorvinyläthyläther entsteht. $CCl_2:CCl_2 + C_2H_5$ $= CCl_2:CClOC_2H_5 + NaCl$. Dieser Aether setzt sich gröfstentheils weiter um. $CClOC_2H_5 + C_2H_5ONa = CCl_2:C(OC_2H_5)_2 + NaCl$ und $CCl_2:C(OC_2H_5)_2 + C_2H_5.O$ $CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$ (dreibasischer Dichloressigäther). Der dreibasische Aether dann weiter in den Dichloressigester über: $CHCl_2.C(OC_2H_5)_3 + H_2O = Cl$ $CO_2C_2H_5 + 2C_2H_5.OH$. Ferner entsteht das diäthylglyoxylsaure Salz nach Gleichungen: $CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5ONa = CH(OC_2H_5)_2.CO_2C_2H_5 + 2NaCl$ $CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + NaHO = CH(OC_2H_5)_2.CO_2Na + C_2H_6O$ (GEUTHER, BROCKE *J.* 1873, 314).

Aethylenbromid $C_2H_4.Br_2 = CH_2Br.CH_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben B äthyliden, beim Erhitzen von C_2H_5Br mit Brom auf 180° (TAWILDAROW, *A.* 176, 14 Apparat zur Darstellung: ERLENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64. — Krystallisirt in Kälte und schmilzt bei + 9,53° (REGNAULT). Siedep.: 131,6° (REGNAULT). Spec. = 2,1827 bei 20° (HAGEN); = 2,21324 bei 0°; = 2,19011 bei 10,9° (gegen Wasser 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 177. Zerfällt mit Zink, in alkoholis Lösung, glatt in C_2H_4 und $ZnBr_2$ (GLADSTONE, *B.* 7, 364). Ebenso wirkt ein Gem von Kupfer, Jodkalium und Wasser bei höherer Temperatur (BERTHELOT). Beim Erhi mit KJ und H_2O entsteht C_2H_6. Alkoholisches Kali wirkt leicht und bildet Monob äthylen C_2H_3Br und, wenn es im Ueberschusse angewendet war, Acetylen. Bei stündigem Kochen mit wässriger Kalilösung zerfällt Aethylenbromid in KBr und C_2H (STEMPNEWSKY, *A.* 192, 240). Beim Kochen mit nicht zu concentrirter Pottasche-Sodalösung erhält man Glykol $C_2H_4(OH)_2$ neben C_2H_3Br. Bei anhaltendem Erhi mit 26 Thln. Wasser auf 100° entsteht ebenfalls Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354; *A.* 186, 393). Erhitzt man Aethylenbromid mit überschüssigem Wasser und PbO 220°, so entsteht Aldehyd, indem der zuerst gebildete Glykol (ELTEKOW, *B.* 6, 558) bei in Aldehyd übergeht. $C_2H_4(OH)_2 = C_2H_4O + H_2O$ (NEVOLE, *B.* 9, 447). Mit centrirter Jodwasserstoffsäure gekocht, entsteht Aethylenjodid (SOROKIN, *Z.* 1870, 51

Gebromtes Aethylenbromid $C_2H_3Br_3 = CH_2Br.CHBr_2$. *Bildung.* Aus C_2H und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 243); aus Monojodäthylen C_2H_3J und Brom (SIMPSON 1857, 461); aus Bromäthyl und Brom bei 170° (HOFMANN, *J.* 1860, 346; CAVENTOU 120, 323) oder Aethylenbromid und Brom bei 200° (TAWILDAROW, *A.* 176, 22). — Sie 186,5° (W.); 187—188° bei 721 mm (DENZEL, *A.* 195, 202); 191° (T.); spec. Gew. = bei 0° (S.), = 2,624 bei 16° (T.), = 2,620 bei 23° (W.). Zerfällt mit alkoholis Kaliumacetat bei 150°, glatt in Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ und HBr. Ebenso wirkt ein menge von H_2O und PbO. Mit Natriumalkoholat erhält man Dibromäthylen C_2H (Siedep.: 91°) und Acetylenbromid $C_2H_2Br_2$ (Siedep.: 157°). Mit alkoholischem Kali stehen dieselben Körper und daneben Acetylen und Bromacetylen C_2HBr. Beim hitzen mit überschüssigem, absoluten Alkohol auf 160—180° werden Bromäthyl und scheinlich Bromacetaldehyd (?) gebildet (GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 110). $C_2H_3Br_3 + C_2H$ $= C_2H_5Br + HBr + C_2H_3BrO$. Beim Erhitzen mit Cyansilber und Alkohol auf bis 130° entsteht die Verbindung $C_2H_3(CN)_3.3AgCN$, welche aus Alkohol in Tafeln tallisirt und durch Aether in AgCN und ein Oel ($C_2H_3.Cy_3$?) zerlegt wird (ORLOW *Ж.* 9, 282). — Die isomere Verbindung $CH_3.CBr_3$ ist nicht bekannt.

Dibromäthylenbromid $C_2H_2Br_4$. a) Unsymmetrisches a-$CH_2Br.CBr_3$. *dung.* Aus Dibromäthylen $CH_2:CBr_2$ und Brom (LENNOX, *A.* 122, 124; REBOUL 124, 270). — Siedet nicht unzersetzt bei 200°; erstarrt im Kältegemisch. Spec. Gew 2,88 bei 22°. — Aus Bromäthyl und Brom, bei 180°, entsteht eine nicht ganz unzer bei 208—211° siedende Verbindung $C_2H_2Br_4$, die bei — 20° nicht erstarrt (TAWILDAROW). — Das Tetrabromäthan aus $CH_2Br.CHBr_2$ und Brom siedet unzersetzt bei 19 197° (bei 300 mm) und bei 225—227° (bei 732 mm) (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Beim hitzen von 6 Thln. Brenzweinsäure mit 30 Thln. Brom und 50 Thln. H_2O auf 130° steht $C_2H_2Br_4$, das bei 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei — 17° erst Spec. Gew. = 2,93 bei 0° (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 12, 427). — Bei der Einwirkung Brom auf Natriumäthylat erhielten SELL und SALZMANN (*B.* 7, 496) ein bei 150° (?) dendes Bromid $C_2H_2Br_4$, das bei 0° erstarrte.

b) Symmetrisches (Acetylentetrabromid) s-$CHBr_2.CHBr_2$ (SABANEJEW 178, 113). *Bildung.* Beim Einleiten von Acetylen in unter Wasser befindliches B Es wird durch Destillation im Dampfstrome von einer Beimengung befreit. — Flü zerfällt bei 190° in HBr und C_2HBr_3. Ebenso beim Erhitzen im Rohr mit alkoholis Ammoniak oder Kaliumacetat oder bei der Einwirkung von Natrium. Spec. Gew 2,848 bei 21,5°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali treten Acetylen und Bromacet C_2HBr auf. Es erstarrt nicht bei — 20° (BOURGOIN). Siedep.: 137—137,2° bei 36 spec. Gew. = 2,9493 bei 17,5° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2074). Chlor erzeugt $C_2Cl_4Br_2$ (B

...x, *Bl.* 23, 4). Zerfällt in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub heftig in 2HBr und ...tylendibromid CHBr:CHBr. Giebt beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 180° ...Br_4 und wenig C_2Br_6 (ANSCHÜTZ).

Pentabromäthan C_2HBr_5 = $CHBr_2.CBr_3$. *Bildung.* Aus Tribromäthylen C_2HBr_3 ...NNOX), oder Bromacetylen C_2HBr (REBOUL, *A.* 124, 268) und Brom. Beim Stehen ...s Tribromäthylen an der Luft. $3C_2HBr_3 + O + H_2O$ = $C_2HBr_5 + 2C_2H_2Br_2O_2$ (Di...muessigsäure) (DEMOLE, *Bl.* 34, 204). — Aus Acetylenbromid $C_2H_2.Br_4$ und Brom bei ...5° (BOURGOIN, *Bl.* 23, 173); aus krystallisirtem C_2Br_4 (?) (Schmelzp.: 54,5°; S. 312) und ...om bei 160° (BOURGOIN, *B.* 8, 437). Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 120° ...ALOWSKY, *Ж.* 9, 280). — Prismatische Nadeln; Schmelzp.: 56—57° (B.). Schmelzp.: 54°; ...det unter Zersetzung bei 210° (bei 300 mm) (DENZEL, *B.* 12, 2208). Schmelzp.: 48 ...s 50° (REBOUL). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether (BOURGOIN).

Perbromäthan (Dreifach Bromkohlenstoff) C_2Br_6 = $CBr_3.CBr_3$ (REBOUL, *A.* ...4, 271). *Bildung.* Aus Pentabromäthan, Brom und Wasser bei 180°. — Prismen, ...wer löslich in siedendem Alkohol oder Aether, leicht in CS_2. Zerfällt bei 200—210°, ...ne zu schmelzen, in Br und C_2Br_4. — Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unter...hied von C_2Br_4) (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2239).

Monobromäthylen (Bromvinyl) C_2H_3Br = $CH_2:CHBr$. *Bildung.* Aus Aethylen...mid (REGNAULT), oder Aethylidenbromid (BEILSTEIN, *J.* 1861, 609) und alkoholischem ...li; aus Acetylen und HBr (REBOUL, *J.* 1872, 304). — *Darstellung.* 16 Thle. KHO ...den in 80 Thln. Alkohol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und 46 Thle. Aethylenbromid ...f einmal zugesetzt, worauf die Kältemischung entfernt wird (GLÖCKNER, *A. Sp.* 7, 109). — Man ...ergiefst Aethylenbromid mit wässriger Kalilauge, lässt Alkohol zutropfen bis zum Verschwin...n der beiden Schichten und erwärmt dann auf 40—50° (SEMENOW, *J.* 1864, 480). — Flüssig, ...dep.: 18° (R.); 15—16° (LWOW, *B.* 11, 1259); 23—24° (S.); spec. Gew. = 1,52. Zerfällt ...it Natriumisoamylat $C_5H_{11}.ONa$ bei 100° in HBr und Acetylen (SAWITSCH, *A.* 119, 185); ...nso, wenn seine Dämpfe durch heifses, alkoholisches Kali streichen (MIASNIKOW, *A.* ...8, 330). Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht vielleicht Vinylacetat $C_2H_3.C_2H_3O_2$ ...IASNIKOW, *A.* 115, 329). Quecksilberacetat erzeugt bei 100° Aldehyd (GLINSKY, *Z.* ...67, 675). AgCy oder KCy sind ohne Wirkung (BAUMANN, *A.* 163, 311).

Mit rauchender Salzsäure verbindet sich Bromäthylen zu Aethylidenchlorobromid ...$_3$.CHBrCl; mit bei 6° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu Aethylenbromid. Wird die ...omwasserstoffsäure aber vorher mit $^1/_3$ Vol. Wasser versetzt, so bildet sich Aethyliden...mid. Bei 4° gesättigte Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit C_2H_3Br in der Kälte zu ...thylidenbromojodid $CH_3.CHBrJ$ (REBOUL); bei 100° entstehen daneben Aethylenbromo...did $CH_2Br.CH_2J$, Aethylidenjodür u. a. K. (GAGARIN). — C_2H_3Br wird leicht von con...ntrirter Schwefelsäure absorbirt. Die Lösung giebt beim Destilliren mit Wasser Croton...aldehyd (ZEISEL, *A.* 191, 370). $2C_2H_3Br + H_2O$ = $C_4H_6O + 2HBr$. — Eine wässrige ...sung von BrOH erzeugt mit Bromäthylen bei 0° gebromtes Aethylenbromid $C_2H_3Br.Br_2$, ...bromhydrin des Glykols $C_2H_4Br_2O$ und den Körper $C_2H_5BrO_2$ = $CH_2Br.CH(OH)_2$. ...O (?). Dieser Körper krystallisirt, schmilzt bei 40—45° und siedet bei 89—91°. Sehr ...cht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser (DEMOLE, *B.* 9, 49).

Bromäthylen wandelt sich im Sonnenlichte rasch in eine polymere Modifikation ...n, die fest, amorph ist und sich in H_2O, Alkohol oder Aether nicht löst (vgl. LWOW, ... 11, 1258). Spec. Gew. = 2,075. Zersetzt sich bei 125—130°. Siedende, alkoholische ...alilauge ist ohne Wirkung. Durch eine Spur Jod wird die Polymerisation verhindert.

Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$. 1. Unsymmetrisches. α-$CH_2:CBr_2$. *Bildung.* Aus ...omäthylenbromid und alkoholischem Kali (LENNOX; REBOUL, *A.* 124, 270; FONTAINE, ... 156, 260), oder Natriumalkoholat (TAWILDAROW, *A.* 176, 22). — *Darstellung.* Man ...ocht 24 Stunden lang ein Gemenge von 1 Mol. Bromäthylenbromid $C_2H_3Br_3$, 2 Mol. Kalium...tat, $^1/_2$ Mol. Pottasche und überschüssigem Alkohol (spec. Gew. = 0,825) (DEMOLE, *Bl.* 29, 205). ... Siedep.: 75° (FONTAINE); 88° (REBOUL); 91° (TAWILDAROW). Verbindet sich direkt ...it Sauerstoff zu Bromessigsäurebromid $CH_2Br.COBr$ (DEMOLE, *B.* 11, 316). In höherer ...mperatur geht Dibromäthylen, an der Luft, leichter in Bromessigsäurebromid über, bei ...iederer Temperatur entsteht mehr polymeres Dibromäthylen. Eine Lösung von $C_2H_2Br_2$ ...in Benzol bildet fast nur polymeres Dibromäthylen, während eine alkoholische Lö...sung fast nur Bromessigester erzeugt (DEMOLE, *B.* 11, 1307). — Dibromäthylen verbindet ...ch mit unterbromiger Säure zu Bromacetylbromid und dem gebromten Keton $C_4H_2Br_6O$. — ...andelt sich leicht in eine polymere Modifikation um, die fest ist und sich nicht ...in H_2O, Alkohol oder Aether löst; spec. Gew. = 3,053 bei 14,5° (SAWITSCH, *J.* 1860, 431). ... Sauerstoff bei 40° in Dibromäthylen geleitet, erzeugt ein Gas, das in Brom geleitet, ...Dibromäthylenbromid $CH_2Br.CBr_3$ liefert; daneben entstehen Bromessigsäure, Brom-

essigsäurebromid, HBr und polymeres, festes Dibr [redacted]
flüssiges Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ (Siedep.: 220—230°) ...
2. Symmetrisches (Acetylendibromid) CHBr:C...
zu einer Lösung von Acetylen in absolutem Alkohol gefü...
oder besser: man übergiefst 65 Thle. gekörntes Zink mit 150
und lässt unter Abkühlung 65 Thle. Alkohol zutropfen ...
Flüssig; Siedep.: 106—109°; spec. Gew. = 2,2023 bei 22,7°. ...
Kali gebromtes Acetylen C_2HBr. — Siedep.: 110—111°; polym...
B. 12, 2075). Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat ...
achtete TAWILDAROW (*A.* 176, 22) die Bildung zweier [redacted]
denen das eine bei 91°, und das andere bei 157° siedete, [redacted]
und eine Dampfdichte bei 184° = 6,97 (statt 6,44) besafs[redacted]

Tribromäthylen C_2HBr_3 = $CHBr:CBr_2$. *Bildung*...
$CH_2Br.CBr_3$ und alkoholischem Kali (LENNOX, *A.* 122, 12...
bei der Destillation, durch Erhitzen mit alkoholischem Ka...
der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Aetzk...
24 Stunden lang ein Gemenge von Dibromäthylenbromid, Kali...
(DEMOLE, *Bl.* 29, 207). — Siedep.: 162—163° (SABANEJEW, ...
bei 0° (DEMOLE). Verbindet sich direkt mit Sauerst...
$CHBr_2.COBr$ (DEMOLE). Geht an der Luft in Pentabrom...

Ein polymeres Tribromäthylen entsteht in g...
treffen von Brom und Acetylen, wenn sich das Brom ...
nicht mit den Wasserdämpfen und kann dadurch v...
werden. — Tafeln; Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in ...
NEJEW). Beim Behandeln von Acetylensilber unter W...
(*A.* 135, 262) nur mit Wasserdämpfen flüchtiges, flüssi...

Perbromäthylen C_2Br_4 = $CBr_2:CBr_2$. *Bildung*...
holischem Kali. Bei der Einwirkung von Brom auf Alk...
16, 397). Beim Erhitzen von Jodäthyl mit Brom od...
haltigem Brom auf 250°; daneben entsteht etwas C_2Br_6...
Tafeln; Schmelzp.: 53° (M., W.). Mit Wasserdämpfen ...

Bei mehreren Reaktionen wurden krystallisirte Brom...
bromäthan $C_2H_2Br_4$ hielt, welche offenbar aber T...
So zersetzte BEREND (*A.* 135, 262) unter Wasser bei...
und erhielt bei der darauf folgenden Destillation neb...
die bei 42° schmolzen. BOURGOIN (*J.* 1873, 314 und ...
von Dibrombernsteinsäure mit Brom und Wasser auf ...
lisirendes Bromid, das bei 54,5° schmolz und bei ...
KESSEL (*B.* 10, 1669) beim Erhitzen von Aethyliden...
100—210°, die Bildung eines Bromids, das aus Aether ...
bei 52° schmolz und bei 220° siedete.

Gemischte Bromide C_2H_4ClBr. 1. Symmetri...
$CH_2Cl.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorojodid ...
aus Aethylenbromid und 1 Mol. $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. p.* ...
150—180° (MONTGOLFIER, GIRAUD, *Bl.* 33, 12); aus ...
Brom bei 130° (DEMOLE, *B.* 9, 556); beim Chloriren v...
484). — *Darstellung:* SIMPSON, *Bl.* 31, 410. — Flüssig...
= 1,79 bei 0° (L.); = 1,705 bei 11° (M., G.); = 1,68...
schem Kali in HBr und C_2H_3Cl.

2. Unsymmetrisches C_2H_4ClBr. Aethylidench...
dung. Aus Bromäthylen C_2H_3Br und concentrirter ...
155, 215); aus Chloräthyl und Brom an der Sonne (...
leiten von Chlor in Bromäthyl (LESCOEUR, *Bl.* 29, 483)...
750 mm; spec. Gew. = 1,667 bei 16°. Wird von alk...
Temperatur erst nach längerer Zeit angegriffen. Giebt
Silberacetat Aethylidenacetat (L.).

Chlordibromäthan $C_2H_3ClBr_2$. 1. α-$CH_3.CClBr_2$...
Brom an der Sonne (DENZEL, *A.* 195, 196). Siedep...
spec. Gew. = 2,134 bei 16°. Giebt mit alkoholischem ...

2. β-$CH_2Br.CHClBr$. *Bildung.* Aus Chloräthylen ...
A. Spl. 3, 287); entsteht neben dem α-Derivat beim B...
Siedep.: 162,5—163° (i. D.); spec. Gew. = 2,268 bei 1...
$CH_2:CClBr$.

ılorbromäthan $C_2H_2Cl_3Br$. 1. α-$CH_2.CCl_2Br$. *Bildung.* Beim Bromiren von ıchlorid $CH_3.CHCl_2$ (DENZEL, *A.* 195, 199). — Siedep.: 98—99° (i. D.) bei spec. Gew. = 1,752 bei 16°.
$CH_2Br.CHCl_2$ und 3. γ-$CH_2Cl.CHBrCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor thyl entstehen nach LESCOEUR (*Bl.* 29, 485) drei isomere Körper $C_2H_3Cl_2Br$: .: 137°; spec. Gew. = 1,88 bei 0°; 2) Siedep.: 151°; spec. Gew. = 1,998 bei 0°; : 158—162°; spec. Gew. = 2,113 bei 0°.

rtribromäthan $C_2H_2ClBr_3$ = α-$CH_2Br.CClBr_2$. *Bildung.* Beim Bromiren ithyl, $CH_3.CClBr_2$ und $CH_2Br.CHBrCl$ (DENZEL, *A.* 195, 197). Siedet unter ersetzung bei 200—201° (i. D.) bei 735 mm. Siedet unzersetzt bei 170—171° m); bei 165—167° (bei 285 mm); spec. Gew. = 2,602 bei 16°. Alkoholisches gt sofort Chlordibromäthylen CHBr:CBrCl.

ordibromäthan $C_2H_2Cl_2Br_2$ = α-$CH_2Br.CBrCl_2$. *Bildung.* Beim Bromiren lidenchlorid (DENZEL). — Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 2,270 bei 16°.

tetrabromäthan C_2HClBr_4 = α-$CHBr_2.CBr_2Cl$. *Bildung.* Beim Bromiren thyl (DENZEL); aus gechlortem Acetylen und Brom (WALLACH, *A.* 203, 89). le. Schmelzp.: 32—33°. Siedep.: 200—205° bei 285 mm; spec. Gew. = 3,366). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht campherartig. Schleimhäute der Augen und Nase stark an.

ortribromäthan $C_2HCl_2Br_3$ = α-$CHBr_2.CBrCl_2$. *Bildung.* Beim Bromiren idenchlorid (DENZEL). — Siedep.: 215—220°.

lordibromäthan $C_2HCl_3Br_2$ = α-$CHBr_2.CCl_3$ (Trichloräthylidenbromid). Aus Chloral und PCl_3Br_2 (PATERNÒ, *J.* 1871, 512). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 200°; destillirt unzersetzt bei 93—95° bei 14—15 mm; spec. Gew. i 0°; = 2,295 bei 19,5°. Giebt mit alkoholischem Kali bei 143—160° siedendes l.

bromkohlenstoff $C_2Cl_4Br_2$. 1. Symmetrischer $CCl_2Br.CCl_2Br$. *Bildung.* und Brom im Sonnenlicht (MALAGUTI; BOURGOIN, *Bl.* 24, 114). — Rechtwinklige Aether-Alkohol). Zerfällt gegen 200° in Brom und C_2Cl_4, ebenso beim Er- Anilin oder beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure.
symmetrischer $CCl_3.CClBr_2$. *Bildung.* Aus Acetylenbromid $CHBr_2.CHBr_2$ (BOURGOIN, *Bl.* 23, 4); aus Pentachloräthan und Brom bei 200° (PATERNÒ, *J.* — Rechtwinkelige Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol, in kochendem und in Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne schmelzen. Entwickelt bei 185° Chlor. Zerfällt beim Erhitzen mit Anilin in $C_2Cl_4Br_2$.

ılortetrabromäthan $CBr_3.CCl_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_2HCl_2Br_3$, aus ir, und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; entwickelt bei 175° Brom zt bei 180° unter lebhafter Zersetzung.

pentabromäthan C_2ClBr_5. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClBr_3$ und C_2HClBr_4 und ZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; schmilzt bei 170° unter lebhafter Zersetzung.

bromäthylen C_2H_2ClBr. 1. Symmetrisches = CHCl:CHBr. *Bildung.* thylenbromid (= β-$CH_2Br.CHClBr$) und alkoholischem Cyankalium (H. MÜLLER, 288) oder kalter, alkoholischer Kalilauge (DÜRR, DEMOLE, *B.* 11, 1304). — —58°. Geht sehr leicht in eine polymere, feste, unlösliche Modifikation über. sich direkt mit Sauerstoff zu einem Gemenge von $CH_2Cl.COBr$ und CH_2Br. D.).
symmetrisches = α-CH_2:CBrCl. *Bildung.* Aus $CH_3.CBr_2Cl$ oder CH_2Br. ıd alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 206). — Siedep.: 62—63° bei 750 mm. ch rasch in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Modifikation um.

rbromäthylen C_2HCl_2Br = α-CHBr:CCl_2. *Bildung.* Aus $CH_2Br.CBrCl_2$ lischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208). — Siedep.: 114—116° bei 740 mm; spec. 06 bei 16°.

libromäthylen C_2HClBr_2 = α-CHBr:CBrCl. *Bildung.* Aus $CH_2Br.CBr_2Cl$ lischem Kali (DENZEL). — Siedep.: 141—142° bei 734 mm; spec. Gew. = 6°.

rdibromäthylen $C_2Cl_2Br_2$ = $CCl_2:CBr_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ohlenstoff $CCl_3.CClBr_2$ mit Anilin (BOURGOIN, *Bl.* 24, 116); aus Dichlortri- $CHBr_2.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208). — Flüssig; 4 (?). Erstarrt unter 0° krystallinisch. Verbindet sich mit Chlor zu CCl_4.

Chlortribromäthylen C_2ClBr_3. *Bildung.* Aus C_2HClBr_4 (DENZEL, *B.* 1:
— Schmelzp.: 34°; Siedep.: 203—205° bei 734 mm.

Aethylenjodür $C_2H_4.J_2 = CH_2J.CH_2J$. *Darstellung.* Ein Brei von Jod u lutem Alkohol wird unter Schütteln und wiederholtem Zusatz von Jod mit Aethylen (SEMENOW, *J.* 1864, 483). — Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 81—82° (ARONSTEIN, I *B.* 13, 489). Spec. Gew. = 2,07. Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Erwär Alkohol auf 70° entsteht $J.C_2H_4.OC_2H_5$ (BAUMSTARK). — $HgCl_2$ bildet in d $C_2H_4.ClJ$ und beim Erwärmen $CH_4.Cl_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1869, 345).

Jodäthylen (Jodvinyl) $C_2H_3J = CH_2:CHJ$. *Bildung.* Aus Aethy (REGNAULT) oder Aethylidenjodür (GUSTAVSON, *B.* 7, 731) mit alkoholischem *Darstellung.* 5 Thle. Aethylidenjodür werden mit der Lösung von 1 Thl. KHO in Weingeist (90%) gekocht. (Hierbei entweicht viel Acetylen.) Man fällt mit Wasser (SON, *Ж.* 6, 164). — Siedep.: 56°; spec. Gew. = 2,08 bei 0°.

Symmetrisches Dijodäthylen (Acetylendijodid) $C_2H_2J_2 = CHJ:CHJ$ (S JEW, *A.* 178, 118). Entsteht in zwei isomeren Formen beim Einleiten von Ace ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol. Hierbei scheidet sich die gröſst der festen Modifikation aus. Man fällt das Filtrat mit Wasser und entfernt d gelöste feste Jodür durch Abkühlen auf 0° und Absaugen des einige Grade über 0 bleibenden Antheils.

Das feste Acetylendijodür krystallisirt in Nadeln, die bei 73° schmelzen Gew. = 3,303 bei 21°. Riecht intensiv, charakteristisch. — Das flüssige Dijod einige Grade unter 0° fest. Spec. Gew. = 2,942 bei 21°. Nicht unzersetzt flüc Wasserdämpfen.

Bei der Einwirkung von ätherischer Jodlösung auf Acetylensilber erhielt BER 135, 258) ein krystallisirtes, unter theilweiser Zersetzung bei 74° schmelzendes $C_4H_2J_4$, offenbar Acetylendijodid. Auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösu selben entstanden Krystalle $C_4Br_2J_2$ (wahrscheinlicher $C_2H_2Br_2J_2$), die gegen 100° sc Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Alkohol versetzte ätherische des Körpers $C_4H_2J_4$ bildeten sich äuſserst leicht zersetzbare Krystalle $C_4H_2J_2(NO$ scheinlicher $C_2H_3J_2(NO_2)$. Gefunden H = 1,1, ber. = 0,9. — Die Formel C_2 verlangt H = 0,4). Die Krystalle verloren nach einigen Wochen allen Sticks hinterlieſsen Trijodäthylen C_2HJ_3.

Aethylenchlorojodür $C_2H_4ClJ = CH_2Cl.CH_2J$. *Bildung.* Aus Aethylenjo ClJ (SIMPSON, *A.* 125, 101). — *Darstellung.* Aethylen wird in eine wässrige Lö Chlorjod geleitet (SIMPSON, *A.* 127, 372). — Siedep.: 140° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519 (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 189); 137—138° (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 964). Spec. 2,151 bei 0° (S.); = 2,16439 bei 0°; = 2,13363 bei 15,3° (gegen Wasser von 0°) (T — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_2H_3Cl; durch Zn und H_2SO_4 JH und C_2H_4. — Giebt mit feuchtem Silberoxyd bei 160—200° Glykol (SIMPSON 6, 254). Mit Silber erhält man bei 160° Aethylen und Aethylenchlorid (FRIEDEL *Bl.* 17, 242). — Beim Erhitzen mit gesättigtem Jodwasserstoff entstehen C_2H_4 und SOROKIN).

Chlorjodäthyliden $C_2H_4ClJ = CH_3.CHClJ$. *Bildung.* Beim Schütteln vo lidenjodid mit Chlorjodlösung; aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (SIMP 31, 411). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. AlJ_3 in 3 Thle CS_2 und fügt allmähl Eiskühlung (3 Mol.) Aethylidenchlorid, im gleichen Volumen CS_2 gelöst, hinzu. Das wird gewaschen, fraktionirt u. s. w. — Flüssig; Siedep.: 117—119°; spec. Gew. bei 19°.

Aethylenbromojodür $C_2H_4BrJ = CH_2Br.CH_2J$. *Bildung.* Aus Bromäthylen und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *A.* 155, 213); aus C wässrigem Bromjod BrJ (SIMPSON, *J.* 1874, 326; vergl. FRIEDEL, *B.* 7, 655; LAG *B.* 7, 907; GAGARIN, *Ж.* 6, 203). — *Darstellung.* Etwas mehr als 1 Mol. Jod 1 Mol. Brom (in der 6fachen Menge Wasser gelöst) eingetragen. Man kühlt und rührt Die schwarze Lösung wird abgegossen und Aethylen eingeleitet (SIMPSON). — Lange Schmelzp.: 28°; Siedep.: 163°; spec. Gew. = 2,516 bei 29°. In kaltem Alkoh löslich, leicht in siedendem. Zerfällt mit alkoholischem Kali in der Kälte in 1 C_2H_3Br und beim Erwärmen in HBr, HJ und Acetylen (LAGERMARK, *Ж.* 5, Silberacetat erzeugt essigsauren Glykol; beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° entsteht viel Jodoform.

Aethylidenbromojodür $C_2H_4BrJ = CH_3.CHBrJ$. *Bildung.* Aus C_2H_4Br in der Kälte (PFAUNDLER, *J.* 1865, 483; REBOUL, *A.* 155, 212). Beim Schüt Aethylidenjodür mit schwacher Bromjodlösung (SIMPSON, *Bl.* 31, 412). — *Dar*

n eine Röhre gebracht, dazu C_2H_3Br in einem Proberöhrchen und die zur Zersetzung ›thige Menge Wasser in einer Glaskugel. Man schmilzt die Röhre zu und sprengt die mit Wasser durch Einstellen der Röhre in ein Kältegemisch. Das Rohr bleibt eine g bei gewöhnlicher Temperatur stehen (LAGERMARK, *B.* 7, 912). — Flüssig; Siedep.: ; spec. Gew. = 2,50 bei 1°; = 2,452 bei 16°. Zerfällt mit alkoholischem Kali Ag_2O in HJ und C_2H_3Br. — Brom erzeugt Aethylidenbromid. — Mit Silber- steht bei 125° Aldehyd, neben AgBr und AgJ. — Bleibt bei —20° flüssig

thylenbromid $C_2H_3JBr_2$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und BrJ (SIMPSON, *J.* 1874, Flüssig; Siedep.: 170—180°; spec. Gew. = 2,86 bei 29°. Zerfällt mit Ag_2O in C_2H_3Br.

thylenchlorobromid C_2H_3ClBrJ. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und ClJ (SIMPSON, 12). — Flüssig; Siedep.: 190—200°.

rboräthylen $C_2H_4.BFl_3$. *Bildung.* Aus Aethylen und BFl_3 (LANDOLPH, *Bl.* - Entwickelt mit Wasser eine bei 10—15° siedende Flüssigkeit (Fluroräthyl?).

omnitroäthylen $C_2HBr_2NO_2$ = $CH(NO_2):CBr_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten haltiger Luft in eine wässrige Lösung von saurem styphninsaurem Natrium $_3O_8Na$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2046). Das ausgefällte Produkt wird durch mit wässrigem Alkohol vom beigemengten Brompikrin befreit. — Große, sechs- rombische Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 112° und zersetzt sich bei 120 Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol u. s. w. Verbindet sich Brom bei 100°. Wird von Zinn und Salzsäure zu Aethylamin reducirt.

ylencyanür s. Bernsteinsäure. — **Aethylenrhodanür** s. Rhodanverbindungen.

ylennitrit $C_2H_4.(NO_2)_2$. *Bildung.* Man leitet Aethylen in wasserfreien Aether, gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure eintropft (SEMENOW, *J.* 1864, 480). — Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 37,5°. Sublimirt in höherer Temperatur weiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

ylennitrat $C_2H_4.N_2O_6$ = $(O.NO).CH_2.CH_2.ONO_2$. *Bildung.* Aethylen wird abgekühltes Gemisch von conc. H_2SO_4 und conc. HNO_3 geleitet (KEKULÉ, *B.* - Oel; spec. Gew. = 1,472. Nicht flüchtig; bei der Destillation im Dampf- d ein großer Theil in Glykol- und Oxalsäure, NO und NHO_2 zersetzt. — Giebt nlauge und Natriumamalgam Glykol und NH_3. — Bei der Reduktion tritt aller als NH_3 aus.

chlorkohlenstoff $C_2Cl_4.(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus C_2Cl_4 und flüssiger Unter- ure (aus As_2O_3 und HNO_3 bereitet) bei 110—120° (KOLBE, *B.* 2, 326). — Krys- s Alkohol in federähnlichen Krystallen. Riecht wie Chlorpikrin. Unlöslich in slich in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich bei 140°. Mit Wasserdämpfen un- üchtig. — Mit mäßig concentrirten alkoholischem Kali entsteht ein krystalli- $C_2Cl_3(NO_2)_2.OK$ (HOCH, KOLBE, *J. pr.* [2] 4, 60).

lornitroäthylen $C_2Cl_3(NO_2)$ (?). *Bildung.* C_2Cl_4 wird tropfenweise in ein Gemenge von conc. H_2SO_4 und rauchender Salpetersäure gegossen (HOCH, *J.* 95). — Aeußerst heftig, unangenehm riechendes Oel; scheidet bei — 25° feine s. Zersetzt sich mit Wasser. — Beim Erhitzen mit Brom auf 140—150° entsteht:

lornitroäthylenbromid $C_2Cl_3(NO_2)Br_2$, das krystallisirt und sich bei 120° abe von Brom zerlegt. — Aus $C_2Cl_3(NO_2)$ und flüssiger Untersalpetersäure ent- 115° federförmige Krystalle: $C_2Cl_3(NO_2)_3$ (?).

en C_3H_6 = $CH_3.CH:CH_2$.

ung. Bei der Zersetzung vieler organischer Verbindungen in der Glühhitze. h wenn die Dämpfe von Fuselöl (REYNOLDS, *A.* 77, 118) oder Petroleumäther 0—90°) (PRUNIER, *J.* 1873, 347) durch eine glühende Röhre geleitet werden. — ben eines Gemenges von Calciumoxalat und Kaliumacetat (DUSART, *A.* 97. Perchlormethan und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 242). $2CCl_4 +$ $_2$ = $2C_3H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2$. Aus Bromoform und Zinkäthyl r. ALEXEJEW, *J.* 1864, 470). $CHBr_3 + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2$. racetal und Zinkäthyl (PATERNÒ, *A* 150, 134). $2C_2H_3Cl_2(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2$ $+ 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5.Cl + 2ZnO + ZnCl_2$. — Aus Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ um bei 130—150° (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Ebenso aus $CH_3.CBr_2$. $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ und Natrium (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). Thymol zer- Erwärmen mit P_2O_5 glatt in Kresol und Propylen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, 16). Aus Isopropyljodür und alkoholischem Kali (ERLENMEYER, *A.* 139, 228). lyl C_3H_5J mit Zn und H_2SO_4 oder mit Hg und HCl (BERTHELOT, LUCA,

A. 92, 309). Durch Reduktion von Glycerin $C_3H_8O_3$ mit Zinkstaub. — *Dars* Syrupdickes (bis zum Siedepunkt 196—200° eingedampftes) Glycerin wird mit Zinkst dicken, kaum beweglichen Brei angerührt und dann destillirt (CLAUS, *B.* 9, 696). — wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodallyl (aus Glycerin und PJ_2) g (BERTHELOT, LUCA; OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 354). — Man lässt eine Lösung von in Eisessig auf granulirtes Zink fließen (LINNEMANN, *A.* 161, 54). Eine alkoholische von Jodallyl wird auf Zink gegossen (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 1550. Empfehlenswert fahren, NIEDERIST, *A.* 196, 358). — 250 g Isopropylalkohol bleiben mit 650 g gesch $ZnCl_2$ 24 Stunden lang stehen und werden dann erhitzt (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, Gas; spec. Gew. = 1,498. Bleibt bei — 40° flüssig, kann aber durch Druck co werden. 1 Vol. Wasser absorbirt bei t° = 0,446 506 — 0,022 075 · t + 0,000 5388 Propylen (THAN, *A.* 123, 187). Absoluter Alkohol löst 12—13 Vol.; concentrirte Sc säure 200 Vol. Propylen (BERTHELOT, *J.* 1855, 611). Die Lösung in Schwefelsäur beim Kochen mit Wasser Isopropylalkohol. Verbindet sich mit Haloïdsäuren (HJ zu Aethern des Isopropylalkohols (BERTHELOT). Giebt bei der Oxydation mit oder mit $CrO_3:CO_2$ Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (O. und F. ZEIDL 197, 249).

Polymere Formen des Propylens bilden sich beim Reduciren von Propylen mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). Man erhält ein bei 70—80° si (C_6H_{12}?) und ein bei 330—340° ($C_{18}H_{36}$?) siedendes Produkt.

Propylen-Kaliumplatinchlorür $C_3H_6.PtCl_2.KCl + H_2O$ (BIRNBAUM, *A.* 14 *Bildung.* C_3H_6 wird in eine salzsaure Lösung von $PtCl_2$ geleitet und dann m gefällt. — Gelbe Tafeln.

Propylenchlorid $C_3H_6Cl_2$. 1. Gewöhnliches $CH_3.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung* Propylen und Chlor (REYNOLDS). Beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, 214). Aus Isopropylchlorid und ClJ bei 100°; bei der Einwirkung von freiem Ch Isopropylchlorid entsteht daneben Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* aus Allylchlorür $C_3H_5.Cl$ und conc. HCl bei 100° (REBOUL, *J.* 1873, 321). — Siedep.: 96,8° (cor.); spec. Gew. = 1,1656 bei 14° (LINNEMANN, *A.* 161, 62). W Natriumamalgam oder einem Gemenge von Zink und Essigsäure nicht zersetzt. Erhitzen mit 10 Vol. conc. HJ auf 150° entsteht Isopropylchlorür und beim Erhit 20 Vol. Wasser auf 210—220° Propionaldehyd und Aceton als Zersetzungsprodu zunächst gebildeten Propylenglykols. Letzterer Körper entsteht beim Erhitzen v pylenchlorid mit Wasser und PbO auf 150° (ELTEKOW, *B.* 6, 558). Alkoholisch erzeugt α-C_3H_5Cl, neben weniger β-C_3H_5Cl. Mit trocknem Chlorjod erhält man z mere Trichlorpropane $C_3H_5Cl_3$.

2. Normales $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 460). *Darstellung* Erhitzen von normalem Propylenbromid mit $HgCl_2$. — Siedep.: 119° bei 740 mm; spe = 1,201 bei 15°. Giebt mit alkoholischem Kali Chlorallyl $C_3H_5.Cl$.

3. Propylidenchlorid $CH_3.CH_2.CHCl_2$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 458). *Bi* Aus Propionaldehyd und PCl_5. — Siedep.: 85—87°; spec. Gew. = 1,143 bei 10°. mit alkoholischem Kali bei 33—35° siedendes C_3H_5Cl.

4. Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Aceton und PCl_5 (FIEDEL, 236); aus Isopropylchlorid und Chlor, neben Propylenchlorid (FRIEDEL, SILV Allylen C_3H_4 und rauchender Salzsäure in der Kälte (REBOUL, *Z.* 1871, 704 und 321). — *Darstellung:* FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 142, 315. — Siedep.: 69,7° (cor. Gew. = 1,827 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 67). Zerfällt mit alkoholischem Kali und C_3H_5Cl (Siedep.: 23°). — Verhält sich gegen nascirenden Wasserstoff wie Pr chlorid. Geht beim Erhitzen mit 8 Vol. H_2O auf 160—180° oder mit HJ auf Aceton über. Wird von conc. H_2SO_4 bei 130° total zerstört (OPPENHEIM, *B.* Scheidet beim Kochen mit alkoholischem KCy Chlorkalium ab; das Produkt gie mit Kali gekocht nur Allylen $CH_3.C:CH$ (CLAUS, *A.* 191, 50).

Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$. Fünf isomere Formen möglich. 1. Chlorpro chlorid (α-Chlorpropylidenchlorid) $CH_3.CHCl.CHCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, 683). — *Bildung.* Aus Propylidenchlorid (FRIEDEL, *Bl.* 34, 129) oder Propyle und Chlor im Sonnenlichte; aus Propylenchlorid und trocknem ClJ bei 160°, neb chlorhydrin. — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 1,402 bei 0°, = 1,372 bei 25°.

2. Gechlortes Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871 *Bildung.* Aus Chloracetol und Chlor oder Chlorjod; aus Propylen und Chlor HOUBEK, *B.* 9, 924); aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor, bei 0°, im lichte (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 535); aus Chloraceton und PCl_5. — Siedep.: 123 Gew. = 1,350 bei 0°, = 1,318 bei 25°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in H

...mere $C_3H_4Cl_2$. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird ein amorpher Körper ... (Brenztraubensäure-Aldehyd?) gebildet.

...-Chlorpropylidenchlorid $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropion... und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 29); aus Akroleïn und HCl(?). — Siedep.: 144 bis ... c. Gew. = 1,37 bei 9,5°. GEUTHER hält den Körper für Trichlorhydrin.

...$H_3.CH_2.CCl_3$. Unbekannt.

...richlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ ... (BERTHELOT, LUCA); aus Jodallyl und Chlor (OPPENHEIM, *A.* 133, 383); aus ...jodür und überschüssigem Chlor (LINNEMANN, *A.* 136, 48, vergl. BERTHELOT, ...108), daher auch beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, *A.* 152, 159; BER... aus Propylenchlorid und trocknem ClJ bei 160° (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, ...

Darstellung. 5 Vol. syrupdickes (auf 170° erhitztes) Glycerin und 4 Vol. Eisessig ...it Salzsäuregas gesättigt, dann langsam bis 130° destillirt und der Rückstand (rohes ...drin) mit Wasser und Soda gewaschen. Man trocknet ihn über $CaCl_2$ und gießt ihn ...auf etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 359). — Flüssig; Siedep.: ...RIUS, *A.* 124, 223); spec. Gew. = 1,41 bei 0° (OPPENHEIM), = 1,417 bei 15° ...ANN). Geht beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160° in Glycerin über. ...ied von allen übrigen Isomeren.) Silbersalze und Natriumacetat wirken nicht ... festem Kali entsteht wesentlich α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$, neben etwas β-Epi...drin. Alkoholisches KHS erzeugt Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$. Mit alkoholischem ...k erhält man Dichlordiallylamin $(C_3H_4Cl)_2NH$.

...achlorpropan $C_3H_4Cl_4$. 1. Zweifachgechlortes Chloracetol $CH_3.CCl_2$. ...BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 114). *Bildung.* Aus Dichloraceton und PCl_5, neben ...H_3Cl_3; aus Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2$ (aus Butyrchloral) (Siedep.: 78°, S. 318) und ...(PINNER, *A.* 179, 47). — Flüssig; Siedep.: 153°; spec. Gew. = 1,47 bei 13°. ...mit alkoholischem Ammoniak bei 140° oder beim Erwärmen mit alkoholischem ...HCl und $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°). Natrium erzeugt Allylen C_3H_4.

...llylentetrachlorid (?). *Bildung.* Aus Aldehyd und Chlor. Nebenprodukt ...tellung von Butyrchloral (PINNER, *B.* 10, 1057). — Flüssig; Siedep.: 150°.

...us β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor (BERTHELOT, *A.* 155, 107). — Siedep.: 161—166°.

...us Isopropyljodür und Chlor (BERTHELOT, *A.* 155, 108). — Campherähnliche ...; Schmelzp.: 145°; Siedep.: 180—190°.

...us Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS, *A.* 76, 283). — Siedep.: 195—200°; ...r. = 1,548.

...-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 360). *Bil...*...us α-Epidichlorhydrin und Chlor. — Flüssig; Siedep.: 164°; spec. Gew. = ... 17°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_3Cl_3$. Natrium erzeugt ...neben Propylen; mit alkoholischem Ammoniak erhält man bei 120° die Base ...$_3$NH.

...-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin ...r (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 313). — Siedep.: 171°; spec. Gew. = 1,503 ...

...tachlorpropan $C_3H_3Cl_5$. 1. Aus Aceton. *Bildung.* Aus (trichloracetonhal-...Dichloraceton und PCl_5 (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 116). — Siedep.: 194°. Zer... alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_2Cl_4$ (Siedep. 165°).

...urch Chloriren von α-$C_3H_4Cl_4$ (aus Dichloraceton und PCl_5) oder des daraus ...ten Trichlorpropylens $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°) entsteht in Prismen krystallisiren...achlorpropan (BORSCHE, FITTIG).

...us Propylenchlorid (CAHOURS). — Siedep.: 220—225°.

...achlorpropan $C_3H_2Cl_6$ (CAHOURS). *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. ...: 240—245°; spec. Gew. = 1,627.

...tachlorpropan C_3HCl_7 (CAHOURS). *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. ...: 260°; spec. Gew. = 1,731.

...chlorpropan C_3Cl_8 (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1296). *Bildung.* Aus Trichlor...H_4Cl_3 und überschüssigem JCl_3 bei 200°; ebenso aus Isobutylchlorür, neben CCl_4. ...ige Krystallmasse, in Weingeist, Aether, Ligroïn ungemein löslich. Schmelzp.: ...dep.: 268—269° bei 734 mm. Zerfällt beim Erhitzen für sich im Rohr auf 300° ...nd $C_2Cl_4(C_3Cl_8 = CCl_4 + C_2Cl_4)$. — CAHOURS will aus Propylenchlorid und Chlor ...ges Perchlorpropan dargestellt haben; Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,80.

...ochlorpropylen C_3H_5Cl. 1. α-Chlorpropylen $CH_3.CH:CHCl$. *Bildung.* ... neben etwas β-Chlorpopylen, beim Behandeln von Propylenchlorid mit alko-

holischem Kali. Rein erhält man es aus Propylidenchlorid $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und al holischem Kali bei 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 462). — Siedep.: 35—36°. Verbin sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 177°) und mit HBr zu $CH_3.CH_2.CHClBr$ (Siede 110°). Alkoholisches Kali erzeugt bei 150° Allylen C_3H_4.

2. β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und al holischem Kali, neben α-C_3H_5Cl. Wird rein erhalten aus Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ alkoholischem Kali oder auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aceton. — Siedep.: 23°; Gew. = 0,931 bei 0° (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 357), = 0,918 bei 9° (LINNEMANN). G beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium und mit Kali Allylen $CH_3.C:CH$ (CLA *A.* 191, 53). — Giefst man (4 Mol.) concentrirte Schwefelsäure auf β-C_3H_5Cl und de lirt, sobald beim Erwärmen keine Salzsäure mehr entweicht, mit viel Wasser, so Aceton über (OPPENHEIM). — Beim Erhitzen von β-C_3H_5Cl mit 10 Vol. Wasser 140—180° entsteht ebenfalls Aceton. Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist Wirkung (LINNEMANN, *A.* 161, 66). — Ein Gemenge von HgO und HClO erzeugt Mo chloraceton (LINNEMANN, *A.* 138, 125). — Mit Brom entsteht $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: und mit HJ — $CH_3.CClJ.CH_3$. Chlor erzeugt im Dunkeln ein Substitutionsprodukt C_3H und im Sonnenlichte ein Additionsprodukt $C_3H_5Cl_3$ (FRIEDEL, SILVA). Verbindet mit conc. HBr, schon in der Kälte, zu $CH_3CClBr.CH_3$ (Unterschied und Trennung α-Chlorpropylen).

3. γ-Chlorpropylen $CH_2Cl.CH:CH_2$ = Allylchlorid (s. Allylalkohol). Un scheidet sich von seinen Isomeren durch die Leichtigkeit, mit welcher es in dopp Umsetzungen sein Chloratom auswechselt. Es besitzt auch den höchsten Siedepunkt. Beide Eigenschaften erklären sich aus dem Zustande, dass im Allylchlorid das Chlor einem einfach gebundenen Kohlenstoffatome haftet.

Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$. 5 isomere Formen möglich. 1. α-Epidichlorhy $CH_2Cl.CCl:CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig β-Epidichlorhydrin, aus Trichlorhy $C_3H_5Cl_3$ und festem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323); aus β-Chlorpropylen $CCl:CH_2$ und Chlor im Schatten (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1871, 404); aus gechlortem C acetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und Wasser im Rohr (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — *stellung.* Man trägt etwas mehr als die theoretische Menge festes Aetznatron in Trichlorh ein (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 359). — Flüssig; Siedep.: 94°; spec. Gew. = 1,236 b = 1,204 bei 25°. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu gechlortem C acetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 205°). — Alkoholi Kali bildet den Aether $C_3H_4Cl.OC_2H_5$. — Schüttelt man α-Epidichlorhydrin mit 6—7 H_2SO_4 und destillirt dann mit viel Wasser, so geht Monochloraceton über (HE *B.* 5, 190). — Kaliumacetat und Rhodankalium erzeugen Aether des α-Chlorallylalko — Kocht man α-Epidichlorhydrin mit KCy und absolutem Alkohol und zerlegt das dukt mit alkoholischem Kali, so entstehen Tricarballylsäure $C_3H_5(CO_2H)_3$ und Oxycrotonsäure $C_4H_6O_3$ (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + 3KCN + 6H_2O = C_6H$ $+ 3NH_3 + 2KCl$ und $C_3H_4Cl_2 + KCN + 2KHO + H_2O = C_4H_5KO_3 + NH_3 + 2KC$

2. β-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CH:CHCl$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin festem Kali; in gröfserer Menge aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und $POCl_3$ (FRI SILVA, *J.* 1872, 323) oder besser aus Dichlorhydrin und P_2O_5 (HARTENSTEIN, *J.* pr 7, 310); aus Akroleïn und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 25). — Flüssig; Siedep.: 106° (FR 109° (H.); spec. Gew. = 1,250 bei 0°, = 1,218 bei 25° (FR., S.), = 1,233 bei 17,5° Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$. Verbindet sich nicht mit rauchender säure bei 100°. — Alkoholisches Kali erzeugt bei 100° den Aethyläther des β-Chlor alkohols $CHCl:CH.CH_2.OC_2H_5$; Kaliumacetat den entsprechenden Essigester C_5H $C_2H_3O_2$ (MARTYNOW, *B.* 8, 1318). — Natrium scheidet symmetrisches Allylen C $C:CH_2$ ab.

3. Allylendichlorid $CH_3.CCl:CHCl$. *Bildung.* Aus gechlortem Chloracetol C $CCl_2.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr. Im teren Falle neben viel α-Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — Sie 75°. Verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als α-Epidichlorhydrin und daher durch Brom von Letzterem getrennt werden. Das Produkt $C_3H_4Cl_2Br_2$ siedet 190°. — Beim Kochen von Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Kalilauge oder von chlorbuttersaurem Silber mit Wasser tritt ein Allylendichlorid auf, das höchst w scheinlich mit dem obigen identisch ist. Siedep.: 78° (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, PINNER, *A.* 179, 44). Es verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 188°). Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 180° zerfällt es in HCl und Propionsäure (?). Na entwickelt Allylen. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung von C_3H $(NO_2)_2$ (?). Bei der Einwirkung von HClO auf dieses Allylendichlorid entsteht C_3H (Siedep.: 150—160° = zweifachgechlortes Chloracetol? S. 317).

llylidenchlorid (Akroleïnchlorid) $CH_2:CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Akro-PCl_5 (GEUTHER, HÜBNER, *A.* 114, 36); daneben entstehen β-Epidichlorhydrin hlorhydrin (GEUTHER, *Z.* 1865, 25). — Siedep.: 84,4° (cor.); spec. Gew. = 1,170 . Mit Ammoniak bei 100° bildet es Akroleïnammoniak. — Alkoholisches Kali Akroleïnchloräthyl $C_3H_4Cl.OC_2H_5$ (Siedep.: 115—120°), neben sehr wenig (Siedep.: 50—60°). — Mit Natriumalkoholat wird das Acetal $C_3H_4(OC_2H_5)_2$ 140—145°) gebildet (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 181).
$H_2.CH:CCl_2$. Unbekannt.

hlorpropylen $C_3H_3Cl_3$. 5 Formen möglich. 1. α-Trichlorpropylen CH_3. ,(?). *Bildung.* Aus zweifach gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ (S. 317) holischem Ammoniak oder Kali (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 117). — Flüssig; 115°; spec. Gew. = 1,387 bei 14°. Verbindet sich mit Chlor zu krystallisirtem

-Trichlorpropylen $CH_2Cl.CCl:CHCl$. *Bildung.* Aus α-Tetrachlorglycid CH_2Cl. ,Cl (S. 317) und alkoholischem Kali (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 361). — Flüssig; 142°; spec. Gew. = 1,414 bei 20°.
.us rohem Butyrchloral und Natronlauge (PINNER, *B.* 5, 207). — Siedep.: 138 Giebt mit alkoholischem Kali $C_3H_2Cl_2$ (?).

rachlorpropylen $C_3H_2Cl_4$. *Bildung.* Aus Pentachlorpropan $C_3H_3Cl_5$ (aus rhalten, S. 317) und alkoholischem Kali (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 118). — Siedep.: 165°.

pylenbromid $C_3H_6.Br_2$. 1. Gewöhnliches $CH_3.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus lbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 51); aus Propylbromid und i 130° (LINNEMANN, *A.* 161, 41); aus Bromallyl $CH_2:CH.CH_2Br$ und conc. HBr neben normalem Propylenbromid (GEROMONT, *A.* 158, 370). — Siedep.: 141,6° ec .Gew. = 1,9463 bei 17° (L.); = 1,955 bei 9°. Entwickelt mit Zink und Essig-irmisch Propylen (vgl. LINNEMANN, *B.* 10, 1111); ebenso mit Natriumamalgam olischer Lösung. Beim Erhitzen mit 4 Vol. conc. HJ auf 150° entsteht Isopro-d. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° werden Propionaldehyd und Propylenglykol gebildet (ELTEKOW, *Ж.* 10, 212). Zerfällt ltendem Kochen mit 36 Thln. Wasser in HBr, Propylenglykol und wenig Aceton IST, *A.* 196, 358). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entstehen zwei Brompropylene C_3H_5Br und mit überschüssigem Kali Allylen C_3H_4.
ormales (Trimethylenbromid) $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Brom-d rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (GEROMONT, *A.* 158, 370). — *Dar-*Man sättigt trocknes Allylbromid bei — 16 bis — 19° mit trocknem Bromwasserstoff-s im Dunkeln bei 35—40° stehen und wiederholt die Sättigung so oft, bis kein HBr orbirt wird (ERLENMEYER, *A.* 197, 180).
sig; Siedep.: 160—163° bei 719 mm; spec. Gew. = 2,0177 bei 0° (G.); = 1,9839 ' (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 472). Zink wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ANEJEW, Unterschied von gewöhnlichem $C_3H_6.Br_2$). Beim Behandeln mit alko-n Kali entstehen Bromallyl oder Aethylallyläther. Natrium entwickelt daraus bei öhnliches Propylen (REBOUL, BOURGOIN, *Bl.* 28, 54).
romacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Aceton und PBr_5 (LINNEMANN, *A.*), oder PCl_3Br_2 (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Aus Allylen und höchst Br oder aus β-Brompropylen und HBr (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 465). — *Dar-*Siehe α-C_3H_5Br (S. 320). — Siedep.: 114—114,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,8149 = 1,7825 bei 20° (F., L.); = 1,875 bei 10° (R.). Wird von alkoholischem Kali samer zersetzt als Propylenbromid; zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit chem Kaliumacetat in HBr und β-C_3H_5Br. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° Aceton. Mit Zink und Essigsäure wird Propan C_3H_8 gebildet (LINNEMANN, 67).
ropylidenbromid $CH_3.CH_2.CHBr_2$. *Bildung.* Aus α-Brompropylen CH_3. Br und conc. HBr, in der Kälte, neben Propylenbromid (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, ropionaldehyd und PBr_5 geben nur Spuren von Propylidenbromid. — Siedep.: °.

brompropan $C_3H_5Br_3$. 1. Brompropylenbromid $CH_3.CHBr.CHBr_2$. *Bil-*Aus α-Brompropylen und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 481). Aus Propylen-nd Brom (?) (WÜRTZ, *A.* 104, 246); aus Isopropylbromür und Brom bei 150° (?) ANN, *A.* 136, 61). — Siedep.: 200—201° (cor.); spec. Gew. = 2,356 bei 18°.
ebromtes Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus β-Brompropylen n (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 476). — Siedep.: 190—191° (cor.); spec. Gew. = 8°; = 2,33 bei 12°.

3. Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Jodallyl $CH_2:CH.CH$ und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 247); aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und P (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 76; vgl. HENRY, *A.* 154, 369); aus Bromallyl C_3H_5Br u Brom. Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, *A.* 136, 63). — *Da stellung.* Man giefst auf 1 Thl. im Kältegemisch befindliches Jodallyl allmählich 1½ T Brom und filtrirt nach 24 Stunden vom gefällten Jod ab (WÜRTZ).

Flüssig, erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei 16—17° schmelzen. Siedep.: 2 bis 221° (H.); spec. Gew. = 2,407 bei 10° (H.); = 2,436 bei 23° (W.). Beim Behand mit Silberacetat entsteht Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$, mit KCy bildet sich Tricya hydrin $C_3H_5(CN)_3$. Festes Kali erzeugt zwei isomere Epidibromhydrine $C_3H_4Br_2$; al holisches Kali liefert Aethylpropargyläther $C_3H_3O.C_2H_5$. Mit alkoholischem Ammon entsteht zuerst Dibromallylamin $(C_3H_4Br)_2NH$, und dann Pikolin.

Tetrabrompropan $C_3H_4Br_4$. 1. Allylentetrabromid $CH_3.CBr_2.CHBr_2$. *Bi dung.* Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 124). — Flüssig; siedet bei bis 230° unter theilweiser Zersetzung. Unter dem Drucke von 1 cm siedet es unz bei 110—130°; spec. Gew. = 2,94 bei 0°. Mit alkoholischem Kali zerfällt es in H und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 190—195°; PINNER) und mit alkoholischem Kaliumacetat in H und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 183—185°; OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719).

2. Symmetrisches Allylentetrabromid $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* A symmetrischem Allylen und Brom (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7,317). — Dünne Blätt in Aether leicht löslich. Schmelzp.: 195°.

3. Tetrabromglycid (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). *Bildung.* Aus Epidichlorhyd und Brom. — Siedep.: 250—252°; spec. Gew. = 2,64.

4. Dibrompropylenbromid. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *A.* 284). — Siedep.: 226°; spec. Gew. = 2,469.

5. Dreifachgebromtes Isopropylbromid. *Bildung.* Aus Isopropylbr und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 64). — Krystalle, wenig löslich in k Weingeist. Schmelzp.: 69°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230—240°.

Pentabrompropan $C_3H_3Br_5$. *Bildung.* 1. Aus Tribrompropylen C_3H und Brom (PINNER, *A.* 179, 60; vgl. OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719). — Prismen; Schmelzp.:

2. Tribrompropylenbromid. *Bildung.* Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 2,601.

3. Propargylpentabromid $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Propargylbr C_3H_3Br und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). — Zähe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. G = 3,01 bei 10°.

Monobrompropylen C_3H_5Br. 1. α-Brompropylen $CH_3.CH_2:CHBr$. *Bild* Entsteht, neben β-C_3H_5Br, beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem K (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 479). — *Darstellung.* Man behandelt das Gemenge von α- β-C_3H_5Br mit sehr conc. HBr 5—6 Tage lang in der Kälte. Das meiste α-C_3H_5Br bleibt verbunden. Von den gebildeten Bromiden $C_3H_6Br_2$ wird das bei 115—135° siedende, größten Theil aus $CH_3.CBr_2.CH_3$ bestehend, in kochendes, alkoholisches Kali getropft. durch werden die beigemengten isomeren Bromide $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und $CH_3.CH_2.CHBr_2$ stört, und es hinterbleibt reines Bromacetol (REBOUL). — Siedep.: 59,5—60° bei 740 spec. Gew. = 1,428 bei 19,5°. Verbindet sich selbst bei 100° viel langsamer mit als β-C_3H_5Br. Bei anhaltender Einwirkung von HBr entsteht wesentlich Propylenbr und daneben Propylidenbromid. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200 201°). Giebt mit alkoholischem Kali Allylen.

2. β-Brompropylen (Bromwasserstoffallylen) $CH_3.CBr:CH_2$. *Bildung.* Propylenbromid und alkoholischem Kali, neben α-C_3H_5Br. Aus Bromacetol $CH_3.CBr_2.C$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 474). Aus Allylen und conc. (REBOUL). — *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol. Natri äthylat auf 100° (REBOUL). — Siedep.: 47—48° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,362 bei = 1,39 bei 9°. Verbindet sich auch in der Kälte leicht mit HBr zu Bromacetol. Brom entsteht $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200—201°).

3. γ-Brompropylen (Allylbromid) $CH_2:CH.CH_2Br$. Siedep.: 70—71° (Allylalkohol).

Dibrompropylen $C_3H_4Br_2$. 1. α-Epidibromhydrin $CH_2Br.CBr:CH_2$. *Bild* Aus Tribromhydrin und festem Kali, neben β-Epidibromhydrin (HENRY, *A.* 154, Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium entsteht α-$C_3H_4Br_2$ (TOLLENS, *A.* 156. 168). — Siedep.: 140—143°.

2. β-Epidibromhydrin $CH_2Br.CH:CHBr$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230). — Siedep.: 151—152°; spec. Gew. = 2,06 bei

handeln mit Kalisalzen (Kaliumacetat, Rhodankalium) entstehen Ester des llylalkohols.

Allylendibromid $CH_3.CBr:CHBr$. *Bildung.* Aus Allylen und Brom (Oppen-L. 132, 128); aus gebromtem Propylenbromid und Silberacetat bei 110—120° ANN, *A.* 136, 56). — Siedep.: 132° (O.); 127—131° (L.); spec. Gew. = 2,05 bei ,98 bei 15°. Entwickelt mit Natrium Allylen.

brompropylen $C_3H_4Br_2$. 1. Aus Allylentetrabromid und alkoholischem cetat (Oppenheim, *Z.* 1865, 719), oder Natronlauge (Pinner, *A.* 179, 59). — nzersetzt bei 183—185° (O.); bei 190—195° (P.). Verbindet sich mit Brom zu irtem $C_3H_4Br_4$.

Allylensilber und Brom erhielt Liebermann (*A.* 135, 276) ein Bromid $C_3H_3Br_3$, der Destillation in HBr und $C_3H_4Br_2$ zerfiel. Es war offenbar $C_3H_4Br_2$ und H_3Br_3.

Propargyltribromid $CHBr:CBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Propargylbromid und Brom (Henry, *B.* 7, 761). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,53

ntabrompropylen C_3HBr_5. *Bildung.* Aus Bromallyl und jodhaltigem Brom (Merz, Weith, *B.* 11, 2243). — Oel; zersetzt sich völlig bei 180°. Mit Wasser-langsam flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 280—300°: Br_4, C_2Br_6.

mischte Bromide C_3H_6ClBr. 1. Normales (Trimethylen-)Chlorobromid $H_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus normalem $C_3H_6.Br_2$ und $HgCl_2$ oder aus Chlorallyl chender HBr bei 100°, neben sehr wenig $CH_2Cl.CHBr.CH_3$ (Reboul, *A. ch.* 187). — Siedep.: 140—142°, bei 746 mm; spec. Gew. = 1,63 bei 8°. Giebt beim mit alkoholischem Kali Aethylallyläther.

$CH_3.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge aus Allylchlorid und der HBr, neben normalem C_3H_6ClBr (Reboul). — Siedep.: 120°. Zerfällt mit chem Kali in HCl und β-Brompropylen C_3H_5Br.

Chlorobromid $CH_3.CHCl.CH_2Br$ (?). *Bildung.* Durch Kochen von Propylen-mit $HgCl_2$ (Friedel, Silva, *Bl.* 17, 532). — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,585 = 1,475 bei 16°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_3H_5Cl. (Offen-tehen aus $C_3H_6.Br_2$ und $HgCl_2$ die Chlorobromide 2 und 3).

Chlorobromid $C_3H_6.BrCl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorbrom auf (Simpson, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 118—120°. Identisch mit dem Chlorobromid 1.

Chlorbromacetol $CH_3.CClBr.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropylen und conc. der Kälte (Reboul. *A. ch.* [5] 14, 482). — Siedep.: 93—95,5° bei 745 mm; spec. 1,474 bei 21°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr, β-C_3H_5Cl und schließlich en.

Propylidenchlorobromid $CH_3.CH_2.CHClBr$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropylen chender HBr in der Kälte (Reboul). — Siedep.: 110—112°; spec. Gew. = 1,59 Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und α-C_3H_5Cl.

lordibrompropan $C_3H_5ClBr_2$. 1. α-Chlorpropylenbromid $CH_3.CHBr.CHClBr$. *g.* Aus α-Chlorpropylen und Brom (Reboul, *Bl.* 26, 278). — Siedep.: 177 bis or.).

β-Chlorpropylenbromid $CH_3.CClBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropylen m (Friedel, Silva, *Bl.* 17, 533; Reboul, *Bl.* 26, 278). — Siedep.: 169—170°; w. = 2,064 bei 0° (Friedel, *A.* 112, 237). Giebt mit alkoholischem Kalium-rst C_3H_4ClBr und dann Aethylpropargyläther (Oppenheim, *A. Spl.* 6, 372).

Chlorallylbromid (Chlordibromhydrin) $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung.* lorallyl $CH_2:CH.CH_2Cl$ und Brom (Oppenheim, *A. Spl.* 6, 373); aus Epichlor-C_3H_5ClO und PBr_5 (Reboul, *A. Spl.* 1, 230) oder PCl_3Br_2 (Darmstädter, *A.*). — Siedep.: 195° (O.), 195—200° (D.), 202—203° (R.); spec. Gew. = 2,085 bei = 2,004 bei 15° (D.). Zerfällt mit festem Kali in HBr und C_3H_4ClBr. Mit chem Kali wird Propargyläther gebildet.

Chlordibromhydrin $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Dibromhydrin und erthelot, Luca, *J.* 1857, 476). — Siedep.: 200°.

Bromallylchlorobromid $(C_3H_5.Br)ClBr$. *Bildung.* Aus Bromallyl und Chlor-der Kälte (Simpson, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 197—199°.

ortribrompropan $C_3H_4ClBr_3$. *Bildung.* Aus Chlorbromglycid $C_3H_4.ClBr$ und eboul, *A. Spl.* 1, 231). — Siedep.: 238°; spec. Gew. = 2,39 bei 14°.

3. Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Jodallyl $CH_2:CH.CH_2J$ und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 247); aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und PBr_5 (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 76; vgl. HENRY, *A.* 154, 369); aus Bromallyl $C_3H_4.Br$ und Brom. Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, *A.* 136, 63). — *Darstellung.* Man giefst auf 1 Thl. im Kältegemisch befindliches Jodallyl allmählich $1^1/_2$ Thl. Brom und filtrirt nach 24 Stunden vom gefällten Jod ab (WÜRTZ).

Flüssig, erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei 16—17° schmelzen. Siedep.: 219 bis 221° (H.); spec. Gew. = 2,407 bei 10° (H.); = 2,436 bei 23° (W.). Beim Behandeln mit Silberacetat entsteht Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$, mit KCy bildet sich Tricyanhydrin $C_3H_5(CN)_3$. Festes Kali erzeugt zwei isomere Epidibromhydrine $C_3H_4Br_2$; alkoholisches Kali liefert Aethylpropargyläther $C_3H_3O.C_2H_5$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst Dibromallylamin $(C_3H_4Br)_2NH$, und dann Pikolin.

Tetrabrompropan $C_3H_4Br_4$. 1. Allylentetrabromid $CH_3.CBr_2.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 124). — Flüssig; siedet bei 225 bis 230° unter theilweiser Zersetzung. Unter dem Drucke von 1 cm siedet es unzersetzt bei 110—130°; spec. Gew. = 2,94 bei 0°. Mit alkoholischem Kali zerfällt es in HBr und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 190—195°; PINNER) und mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 183—185°; OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719).

2. Symmetrisches Allylentetrabromid $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus symmetrischem Allylen und Brom (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7,317). — Dünne Blättchen, in Aether leicht löslich. Schmelzp.: 195°.

3. Tetrabromglycid (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). *Bildung.* Aus Epidichlorhydrin und Brom. — Siedep.: 250—252°; spec. Gew. = 2,64.

4. Dibrompropylenbromid. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *A.* ... 284). — Siedep.: 226°; spec. Gew. = 2,469.

5. Dreifachgebromtes Isopropylbromid. *Bildung.* Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 64). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Weingeist. Schmelzp.: 69°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230—240°.

Pentabrompropan $C_3H_3Br_5$. *Bildung.* 1. Aus Tribrompropylen $C_3H_3Br_3$ und Brom (PINNER, *A.* 179, 60; vgl. OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719). — Prismen; Schmelzp.: 1..

2. Tribrompropylenbromid. *Bildung.* Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 2,601.

3. Propargylpentabromid $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Propargylbromid C_3H_3Br und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). — Zähe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,01 bei 10°.

Monobrompropylen C_3H_5Br. 1. α-Brompropylen $CH_3.CH_2:CHBr$. *Bildung.* Entsteht, neben β-C_3H_5Br, beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 479). — *Darstellung.* Man behandelt das Gemenge von α- und β-C_3H_5Br mit sehr conc. HBr 5—6 Tage lang in der Kälte. Das meiste α-C_3H_5Br bleibt unverbunden. Von den gebildeten Bromiden $C_3H_6Br_2$ wird das bei 115—135° siedende, zum gröfsten Theil aus $CH_3.CBr_2.CH_3$ bestehend, in kochendes, alkoholisches Kali getropft. Hierdurch werden die beigemengten isomeren Bromide $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und $CH_3.CH_2.CHBr_2$ zerstört, und es hinterbleibt reines Bromacetol (REBOUL). — Siedep.: 59,5—60° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,428 bei 19,5°. Verbindet sich selbst bei 100° viel langsamer mit HBr als β-C_3H_5Br. Bei anhaltender Einwirkung von HBr entsteht wesentlich Propylenbromid und daneben Propylidenbromid. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200—201°). Giebt mit alkoholischem Kali Allylen.

2. β-Brompropylen (Bromwasserstoffallylen) $CH_3.CBr:CH_2$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, neben α-C_3H_5Br. Aus Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 474). Aus Allylen und conc. HBr (REBOUL). — *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° (REBOUL). — Siedep.: 47—48° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,362 bei 2..; = 1,39 bei 9°. Verbindet sich auch in der Kälte leicht mit HBr zu Bromacetol. Mit Brom entsteht $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200—201°).

3. γ-Brompropylen (Allylbromid) $CH_2:CH.CH_2Br$. Siedep.: 70—71° (siehe Allylalkohol).

Dibrompropylen $C_3H_4Br_2$. 1. α-Epidibromhydrin $CH_2Br.CBr:CH_2$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und festem Kali, neben β-Epidibromhydrin (HENRY, *A.* 154. 37.. Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium entsteht α-$C_3H_4Br_2$ (TOLLENS, *A.* 156. 168). — Siedep.: 140—143°.

2. β-Epidibromhydrin $CH_2Br.CH:CHBr$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230). — Siedep.: 151—152°; spec. Gew. = 2,06 bei 1..

deln mit Kalisalzen (Kaliumacetat, Rhodankalium) entstehen Ester des alkohols.

lendibromid $CH_3.CBr:CHBr$. *Bildung*. Aus Allylen und Brom (OPPEN- 12, 126); aus gebromtem Propylenbromid und Silberacetat bei 110—120° r, *A*. 136, 56). — Siedep.: 132° (O.); 127—131° (L.); spec. Gew. = 2,05 bei bei 15°. Entwickelt mit Natrium Allylen.

mpropylen $C_3H_3Br_3$. 1. Aus Allylentetrabromid und alkoholischem t (OPPENHEIM, *Z*. 1865, 719), oder Natronlauge (PINNER, *A*. 179, 59). — setzt bei 183—185° (O.); bei 190—195° (P.). Verbindet sich mit Brom zu n $C_3H_3Br_5$.

lylensilber und Brom erhielt LIEBERMANN (*A*. 135, 276) ein Bromid $C_3H_3Br_3$, Destillation in HBr und $C_3H_2Br_2$ zerfiel. Es war offenbar $C_3H_2Br_2$ und Br_2.

argyltribromid $CHBr:CBr.CH_2Br$. *Bildung*. Aus Propargylbromid Brom (HENRY, *B*. 7, 761). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,53

rompropylen C_3HBr_5. *Bildung*. Aus Bromallyl und jodhaltigem Brom ERZ, WEITH, *B*. 11, 2243). — Oel; zersetzt sich völlig bei 180°. Mit Wasser- ngsam flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 280—300°: C_2Br_6.

hte Bromide C_3H_6ClBr. 1. Normales (Trimethylen-)Chlorobromid CH_2Br. *Bildung*. Aus normalem $C_3H_6.Br_2$ und $HgCl_2$ oder aus Chlorallyl oder HBr bei 100°, neben sehr wenig $CH_2Cl.CHBr.CH_3$ (REBOUL, *A. ch.* — Siedep.: 140—142°, bei 746 mm; spec. Gew. = 1,63 bei 8°. Giebt beim alkoholischem Kali Aethylallyläther.

$CHBr.CH_2Cl$. *Bildung*. Entsteht in kleiner Menge aus Allylchlorid und HBr, neben normalem C_3H_6ClBr (REBOUL). — Siedep.: 120°. Zerfällt mit m Kali in HCl und β-Brompropylen C_3H_5Br.

robromid $CH_3.CHCl.CH_2Br$ (?). *Bildung*. Durch Kochen von Propylen- $HgCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, *Bl*. 17, 532). — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,585 ,475 bei 16°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_3H_5Cl. (Offen- n aus $C_3H_6.Br_2$ und $HgCl_2$ die Chlorobromide 2 und 3).

robromid $C_3H_6.BrCl$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von Chlorbrom auf IMPSON, *Bl*. 31, 410). — Siedep.: 118—120°. Identisch mit dem Chlorobromid

rbromacetol $CH_3.CClBr.CH_3$. *Bildung*. Aus β-Chlorpropylen und conc. Kälte (REBOUL. *A. ch*. [5] 14, 482). — Siedep.: 93—95,5° bei 745 mm; spec. 74 bei 21°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr, β-C_3H_5Cl und schliefslich

pylidenchlorobromid $CH_3.CH_2.CHClBr$. *Bildung*. Aus α-Chlorpropylen der HBr in der Kälte (REBOUL). — Siedep.: 110—112°; spec. Gew. = 1,59 rfällt mit alkoholischem Kali in HBr und α-C_3H_5Cl.

ibrompropan $C_3H_5ClBr_2$. 1. α-Chlorpropylenbromid $CH_3.CHBr.CHClBr$. Aus α-Chlorpropylen und Brom (REBOUL, *Bl*. 26, 278). — Siedep.: 177 bis

lorpropylenbromid $CH_3.CClBr.CH_2Br$. *Bildung*. Aus β-Chlorpropylen FRIEDEL, SILVA, *Bl*. 17, 533; REBOUL, *Bl*. 26, 278). — Siedep.: 169—170°; = 2,064 bei 0° (FRIEDEL, *A*. 112, 237). Giebt mit alkoholischem Kalium- C_3H_4ClBr und dann Aethylpropargyläther (OPPENHEIM, *A. Spl*. 6, 372).

rallylbromid (Chlordibromhydrin) $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung*. lyl $CH_2:CH.CH_2Cl$ und Brom (OPPENHEIM, *A. Spl*. 6, 373); aus Epichlor- $_5ClO$ und PBr_5 (REBOUL, *A. Spl*. 1, 230) oder PCl_3Br_2 (DARMSTÄDTER, *A*. - Siedep.: 195° (O.), 195—200° (D.), 202—203° (R.); spec. Gew. = 2,085 bei 2,004 bei 15° (D.). Zerfällt mit festem Kali in HBr und C_3H_4ClBr. Mit m Kali wird Propargyläther gebildet.

rdibromhydrin $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$. *Bildung*. Aus Dibromhydrin und ELOT, LUCA, *J*. 1857, 476). — Siedep.: 200°.

nallylchlorobromid $(C_3H_5.Br)ClBr$. *Bildung*. Aus Bromallyl und Chlor- Kälte (SIMPSON, *Bl*. 31, 410). — Siedep.: 197—199°.

ibrompropan $C_3H_4ClBr_3$. *Bildung*. Aus Chlorbromglycid $C_3H_4.ClBr$ und UL, *A. Spl*. 1, 231). — Siedep.: 238°; spec. Gew. = 2,39 bei 14°.

Dichlorbrompropan $C_3H_5Cl_2Br$. 1. Brompropylenchlorid $CH_3.CHCl.CHBrCl(?)$. *Bildung.* Aus (α-?) Brompropylen und Chlor (LINNEMANN, *A.* 138, 123). — Siedep.: 156—160°.

2. Bromdichlorhydrin $CH_2Cl.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und PBr_5 (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). — Siedep.: 176°.

3. Dichlorbromhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Chlorbromhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Br$ und PCl_5.

4. Allyldichlorobromid. *Bildung.* Aus Bromallyl und Chlorbrom bei 100° (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 180—187°.

Dichlordibrompropan $C_3H_4Cl_2Br_2$. 1. α-Epidichlorhydrinbromid $CH_2Cl.CClBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 2,161 bei 0°; = 2,112 bei 25°.

2. β-Epidichlorhydrinbromid $CH_2Cl.CHBr.CHClBr$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 231; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324; HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 313). — Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 2,10 bei 13° (R.); 220—225°; spec. Gew. = 2,190 bei 0°; = 2,147 bei 25° (F., S.); Siedep.: 212°; spec. Gew. = 2,083 bei 17,5° (H.).

3. Allylendichlorodibromid $CH_3.CClBr.CHClBr$. *Bildung.* Aus Allylendichlorid und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322; PINNER, *A.* 179, 44). — Siedep.: 1[illegible] (F., S.); 188° (P.). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und $C_3H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 1[illegible]

Dichlortribrompropan $C_3H_3Cl_2Br_3$. *Bildung.* Aus Dichlorobrompropylen $C_3H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 143°) und Brom (PINNER, *A.* 179, 45). — Krystalle. Schmelzp.: 207°. In kaltem Alkohol ziemlich löslich. Geht durch alkoholisches Kali wieder in das bei 14[illegible] siedende $C_3H_3Cl_2Br$ über.

Chlorbrompropylen C_3H_4ClBr. 1. $CH_3.CCl:CHBr$ (?). *Bildung.* Aus β-Chlorpropylenbromid $CH_3.CClBr.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, *A.* 112, 237). — Siedep.: 105°.

2. Chlorbromglycid $CH_2:CBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Chlordibromhydrin (S. [illegible] $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$ und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230). Aus Chlorallylbromid und festem Kali (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 374). — Siedep.: 126—127°; spec. Gew. = 1,[illegible] bei 14° (R.).

3. β-Bromallylchlorid $CHBr:CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus β-Bromallylalkohol und PCl_5 (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,63 bei 11°.

Dichlorbrompropylen $C_3H_3Cl_2Br$. *Bildung.* Aus Allylendichlorodibromid und alkoholischem Kali (PINNER, *A.* 179, 45). — Siedep.: 143°. Verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem $C_3H_3Cl_2Br_3$ (Schmelzp.: 207°).

Propylenjodid $C_3H_6J_2$. 1. Gewöhnliches $CH_3.CHJ.CH_2J$. *Bildung.* Aus Propylen und Jod an der Sonne oder bei 50—60° (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1854, 453). — Flüssig; spec. Gew. = 2,490 bei 18,5°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Jod und Propylen.

2. Jodacetol (Allylendihydrojodid) $CH_3.CJ_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Allylen und conc. HJ (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). — Siedet unter starker Zersetzung bei 147—148°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig; spec. Gew. = 2,[illegible] bei 0° (O.); = 2,4458 bei 0° (S.). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und β-C_3H_5J. Mit Silberoxyd entsteht Aceton (SOROKIN, *Z.* 1871, 264).

Jodpropylen C_3H_5J. 1. β-Jodpropylen (Allylenhydrojodid). *Bildung.* Aus Jodacetol $C_3H_4.2HJ$ und alkoholischem Kali (SEMENOW, *Z.* 1865, 725; OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719). — Siedep.: 82° (S.); 93—103° (O.); spec. Gew. = 1,8346 bei 0°; = 1,8[illegible] bei 16,4° (S.).

2. γ-Jodpropylen (Jodallyl) $CH_2:CH.CH_2J$. Siedep.: 101° (siehe Allylalkohol).

Dijodpropylen $C_3H_4J_2$. Allylendijodür $CH_3.CJ:CHJ$. *Bildung.* Aus Allylen und einer Lösung von Jod in KJ an der Sonne (OPPENHEIM, *Bl.* 4, 434). — Flüssig. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 2,62 bei 0°.

Trijodpropylen $C_3H_3J_3$. *Bildung.* Aus Allylensilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 273). — Nadeln; zersetzt sich leicht am Lichte. Schmilzt bei 64° und zersetzt sich bei 78°. Sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und $C_3H_2J_2$. Verhält sich wie eine gesättigte Verbindung und ist daher wahrscheinlich Trijodpropan $C_3H_5J_3$.

Gemischte Jodide. Chlorjodpropan C_3H_6ClJ. 1. Propylenchlorojodid $CH_3.CHCl.CH_2J$. *Bildung.* Aus Propylen und wässriger Chlorjodlösung (SIMPSON, *A.* 1[illegible], 372). — Siedep.: 148—149° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519; FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 536); [illegible]

1,932 bei 0°, = 1,889 bei 25°. Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoff-ntsteht Isopropyljodid. Alkoholisches Kali zerlegt in HJ und β-Chlorpropylen :x, Z. 1871, 264).

'hlorjodacetol $CH_2.CClJ.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropylen und conc. HJ HEIM, *A. Spl.* 6, 359). Zersetzt sich beim Destilliren. Siedet bei 10 mm bei 0°. Spec. Gew. = 1,824 bei 0°. Giebt mit Silberbenzoat Benzoësäureacetonester feuchtem Silberoxyd: Aceton.

hlorjodpropan $C_3H_5Cl_2J$. Dichlorjodhydrin $CH_2Cl.CHJ.CH_2Cl$(?). *Bildung.* **orjodhydrin** C_3H_6JClO und PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 701). — Siedep.: 205; spec. Gew. 6 bei 9°.

rmit ist wahrscheinlich das Produkt aus Chlorallyl und wässrigem Chlorjod iden-IMPSON, *A.* 136, 141). — Siedet bei 205—210° unter geringer Zersetzung.

mjodpropan C_3H_6BrJ. 1. Propylenbromojodid $CH_3.CHJ.CH_2Br$ (?). *Bil-* Aus Propylen und wässrigem Bromjod (SIMPSON, J. 1874, 327). — Flüssig, icht unzersetzt bei 160—168°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_3H_5Br. Bromjodacetol $CH_3.CBrJ.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Bromopropylen und conc. HJ ., A. *ch.* [5] 14, 483). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 147—148° (cor.); w. = 2,20 bei 11°. Alkoholisches Kali erzeugt β-C_3H_5Br, neben etwas β-C_3H_5J.

romjodpropylen $C_3H_3JBr_2$ (wahrscheinlicher $C_3H_3JBr_2$). *Bildung.* Aus Jod-C_3H_3J und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 275). — Schweres Oel, verbindet sich it Brom.

orbromjodhydrin C_3H_5ClBrJ. *Bildung.* Aus Chlorjodhydrin C_3H_6ClJO und ENRY, *B.* 4, 702). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Spec. Gew. = 2,325 bei steht auch aus Bromallyl und ClJ (?) (*B.* 3, 351).

hlordinitropropan $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). *Bildung.* Aus Allylendichlorid (durch g von Butyrchloral entstanden, S. 318) und rauchender Salpetersäure (PINNER, 49). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Liefert beim Behandeln mit Zinn und e: $C_3H_4Cl_2$ (Siedep.: 177—180°, = $CH_3.CHCl.CHCl_2$?), $C_3H_4Cl_2.NH_2$ und **Tri-tropropan** $C_3H_4Cl_3(NO_2)$. (Siedep.: 190—195°.)

hlornitropropylen $C_3H_3Cl_2(NO_2)$ entsteht sowohl beim Behandeln von Dichlor-opan, als auch von Trichlornitropropan mit Natronlauge. — Oel. Siedep.: 155 bis NNER).

len C_4H_8. Existirt in drei isomeren Formen.

rmal-(α-)Butylen (Aethylvinyl, Aethyläthylen) $CH_3.CH_2.CH:CH_2$. *Bil-* Aus normalem Butyljodür und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 3, 88; GRA-, SAYTZEW, *A.* 179, 330; LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 164). Aus Bromäthylen C_2H_3Br yl) und Zinkäthyl (WÜRTZ, *A.* 152, 21). Aus normalem Butylamin und salpete-ure, neben Butylalkohol (V. MEYER, *B.* 10, 136). — *Darstellung.* 100 g Normal-r, 200 g KHO und 150 g Alkohol (90%) werden im Wasserbade degerirt (S.) — Gas; gemisch condensirbar. Siedep.: — 5°. Verbindet sich leicht mit HJ zu secun-utyljodür und mit unterchloriger Säure zu gechlortem Methyläthylcarbinol $CH_3.(OH).CH_2Cl$.

mid $C_4H_8.Br_2$ = $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus α-Butylen und Brom; nalbutylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 161, 199). — Siedep.: 165,6 ; spec. Gew. = 1,876 bei 0° (WÜRTZ): = 1,8503 bei 0° und = 1,8204 bei 20°, asser von 0° (GRABOWSKY, SAYTZEW). Giebt mit Natrium α-Butylen.

utylen (Pseudobutylen, symmetrisches Dimethyläthylen) $CH_3.CH:CH.$ *ildung.* Aus secundärem Butyljodür und alkoholischem Kali (LUYNES, *A.* 129, . 275; LIEBEN, *A.* 150, 108). Entsteht, neben Isobutylen, beim Eintropfen von lkohol auf stark erhitztes Chlorzink (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 23), und ebenso, niger Normalbutylen, aus Normalbutylalkohol und $ZnCl_2$ (LE BEL, GREENE). hioaldehyd $(C_2H_4S)_3$ und Kupfer (ELTEKOW, *B.* 10, 1904). Beim Behandeln von thyläthylessigsäure $C_5H_9BrO_2$ mit Sodalösung. $C_5H_9BrO_2 = C_4H_8 + HBr + CO_2$ TEICHER, *A.* 195, 113). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$, neben Isobutylen (NE-*l.* 24, 122). Durch Erhitzen eines Gemenges von Jodmethyl und Jodallyl mit (WÜRTZ, *A.* 144, 235), neben wenig α- und γ-Butylen (GROSHEINTZ, *Bl.* 29, ri dieser Reaktion müsste eigentlich Normalbutylen entstehen. Durch eine mole-'mlagerung geht aber das α-C_4H_8 in β-C_4H_8 über. $CH_3J + CH_2:CH.CH_2J +$ $H_2.CH_2.CH:CH_2$ = $CH_3.CH:CH.CH_3$. (Das Gleiche findet bei der Einwirkung l_2 auf Isobutylalkohol statt.) — *Darstellung.* Man läfst Isobutylalkohol auf erhitztes tropfen und leitet die Gase durch Schwefelsäure, welche mit ½ Vol. Wasser verdünnt

ist. Hier wird das Isobutylen zurückgehalten. Das unabsorbirte Gas leitet man in Brom, scheidet β-Butylenbromid durch Fraktioniren ab und zerlegt es mit Natrium (Le Bel, Greene, B. 29 306). — Siedep.: + 1° bei 741,4 mm (Lieben). Spec. Gew. (flüssig) = 0,635 bei —13,5 (Puchot, Bl. 30, 188). Erstarrt im Vacuum in einem Kältegemisch von Aether und fester Kohlensäure (Luynes, A. 133, 198). Verbindet sich leicht mit HJ zu secundärem Butyljodür.

Dichlorbutylen $C_4H_6Cl_2 = CH_3.CH:CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und PCl_5 (Kekulé, A. 162, 98). — Siedep.: 125—127°; spec. Gew. = 1,131 bei 20°. Giebt mit alkoholischem Kali: C_4H_5Cl (Siedep.: 64—65°) und $C_4H_6Cl.OC_2H_5$ (Siedep. 133—135

Butylenbromid $C_4H_8.Br_2 = CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$. Siedep.: 158°. Spec. Gew. = 1,821 (im Mittel) bei 0° (W.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° glatt in $PbBr_2$ und Methyläthylketon (Eltekow, Ж. 10, 219).

Brombutylen C_4H_7Br. *Bildung.* Beim Kochen von Dibrommethyläthylessigsäure $C_5H_8Br_2O_2$ mit Wasser oder Sodalösung (Jaffé, A. 135, 300; Pagenstecher, A. 1[illegible] 126). — Flüssig. Siedep.: 86—88° (i. D.). Färbt sich beim Stehen sehr bald gelb.

3. **γ-Butylen** (Isobutylen, unsymmetrisches Dimethyläthylen) $(CH_3)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Aus tertiärem Butyljodür oder Isobutyljodür und alkoholischem Kali (Butlerow, A. 144, 19). Beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) (Butlerow). Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine glühende Röhre (Würtz, A. 104, 249; Butlerow, A. 145, 277), neben C_3H_6. Ebenso aus Ligroïn (Siedep.: 60—90°), neben C_3H_6 (Prunier, J. 1873, 3[illegible] Wahrscheinlich entsteht hierbei auch zugleich Pseudobutylen (Würtz giebt für das Bromid $C_4H_8.Br_2$ den Siedep.: 158°, während reines Isobutylenbromid bei 149° siedet). [illegible] der Elektrolyse von isovaleriansaurem Kalium (Kolbe, A. 69, 269). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ entsteht nur wenig Isobutylen und hauptsächlich Pseudobutylen (Nevole, 24, 122). — *Darstellung.* Man erhitzt Isobutylalkohol (5 Thle.) mit Schwefelsäure (5 Th. H_2SO_4; 1 Thl. H_2O) und Sand (Lermontow, A. 196, 117). — Man läßt in ein Gemenge von 2 Thln. KHO (4 Thle.; Saytzew) und 3 Thle. Weingeist (90%) allmählich 2 Thle. Isobutyljodür einfließen und erwärmt (Butlerow, Z. 1870, 238). — Gas; wird bei 15—18° unter 2—2½ Atmosphären Druck flüssig. Siedep.: —6° (Butlerow, Z. 1870, 236). Riecht unangenehm, leuchtgasartig. Verbindet sich leicht mit HJ zu tertiärem C_4H_9J, und ebenso mit HCl (Le Bel, Bl. 28, 462). Ein Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O absorbirt das Butylen vollständig. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasser geht Trimethylcarbinol über. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $C_4H_9ClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$: C[illegible] Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und mit CrO_3 daneben noch Aceton (F. und Zeidler, A. 197, 251).

Chlorid $C_4H_8.Cl_2 = (CH_3)_2.CCl.CH_2Cl$. Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,112 bei [illegible] (Kolbe, A. 69, 274).

Pentachlorbutylen $C_4H_3Cl_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf [illegible] methylcarbinol (Lieben, B. 8, 1017). — Oel; Siedep.: 185—188° bei 460 mm.

Butylenbromid $C_4H_8.Br_2 = (CH_3)_2.CBr.CH_2Br$. Siedep.: 148—149° bei 737 m[illegible] spec. Gew. = 1,798 bei 14° (Linnemann, A. 162, 36). Beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° wird Isobutylaldehyd gebildet. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° entstehen Isobutylaldehyd und wenig Isobutylenglykol (Eltekow, Ж. 10, 214). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und

α-Bromisobutylen $C_4H_7Br = (CH_3)_2:C:CHBr$ (Isocrotylbromid) (Butlerow, [illegible] 1870, 524). Flüssig; Siedep.: 91°. Wird von höchst concentrirtem Kali bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat auf 170° erhitzt entsteht Aethylisocrotyläther $C_4H_7.O.C_2H_5$. Chromsäurelösung oxydirt zu Aceton; feuchtes Silberoxyd erzeugt bei 100° Isobuttersäure. Ammoniak ist ohne Wirkung.

Nitrobutylen $C_4H_7.NO_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Salpetersäure in 1 Thl. Trimethylcarbinol (Haitinger, A. 193, 366). — Man schüttelt das Produkt mit 2—3 Vol. Wasser, hebt die untere, ölige Schicht ab, wäscht sie mit Wasser und destillirt im Wasserdampfstrome oder im Vacuum. — Blassgelbes Oel. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 154—158°, aber unzersetzt im Vacuum. Fast unlöslich im Wasser, [illegible] löslich in Natronlauge, daraus durch Säuren fällbar. Bei der Reduktion entsteht wesentlich Ammoniak. — Zerfällt beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 100° in Aceton und Nitromethan. $C_4H_7(NO_2) + H_2O = C_3H_6O + CH_3(NO_2)$. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° entstehen NH_3, $NH_2(OH)$, CO_2 ... — $Na.C_4H_6NO_2$. Entsteht beim Versetzen von Nitrobutylen mit alkoholischer Natronlauge. — Gelblicher, pulvriger Niederschlag, äußerst [illegible] lich in Wasser.

rlenbromid $C_4H_7NO_2.Br_2$. *Bildung.* Direkt aus $C_4H_7NO_2$ und Brom. unter schwacher Zersetzung.

lerivate verschiedener Abstammung.

hlorid $C_4H_8.Cl_2 = CH_3.CCl_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methyläthylketon und NTS, *B.* 8, 412). — Flüssig; Siedep.: 95—97°. Giebt mit alkoholischem tylen $C_4H_7Cl = CH_2:CCl.C_2H_5$ (?) und Aethylacetylen $C_4H_6 = CH:C$.

rbutylen $C_4H_4Cl_4$. *Bildung.* Aus Butyrchloral und PCl_5 (JUDSON, *B.* dep.: 200°.

rlen C_4H_7Br. *Bildung.* Aus Butylenbromid (aus Fuselöl bereitet) und Kali (CAVENTOU, *A.* 127, 93). — Siedep.: 82—92°. Verbindet sich mit ibutylenbromid $C_4H_7Br_3$, eine bei 208—215° unter theilweiser Zersetzung igkeit, welche durch alkoholisches Kali in HBr und Dibrombutylen lten wird. Dieses Dibrombutylen $C_4H_6Br_2$ siedet bei 140—150° und mit Brom zu krystallisirtem Dibrombutylenbromid $C_4H_6Br_4$, das sich t, ohne zu schmelzen.

itylenbromid (Butintetrabromide) $C_4H_6Br_4$. *Bildung.* Aus den und Brom (s. Butin).

ibutan $C_4H_4Br_6$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Isobutylbromür und 18 Thln. oms bei 150—170° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2245). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Aether, CS_2, dendem Alkohole, spärlich in kaltem. Wird von jodhaltigem Brom sehr 0—340° angegriffen. Dabei entsteht

ibutylen $C_4H_2Br_6$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 52—53°. Leicht hol. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig.

rlen C_4H_7Br (aus Angelikasäure) (JAFFÉ, *A.* 135, 300). *Bildung.* Beim bromvaleriansaurem Kalium (aus Angelikasäure und Brom erhalten) mit $Br_2O_2K = C_4H_7Br + CO_2 + KBr$. — Flüssig; siedet bei 97° unter theil- ng.

nbromid $C_4H_6.Br_2$. Siedep.: 148—158°.

H_{10}.

5 isomeren Formen. Am leichtesten zugänglich sind die Amylene aus dieses wesentlich aus Isobutylcarbinol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$ besteht, erwarten, dafs bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf dasselbe das Amylen CH_2 entsteht. Statt dessen erhält man aber eine Gemenge von Trime- $(CH_3)_2.C:C(CH_3)H$ und a-Methyläthyläthylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ SKY, *Ж.* 9, 192; ELTEKOW, *Ж.* 9, 222). Dies rührt vielleicht davon her, l, neben Isobutylcarbinol, der isomere Alkohol $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.OH$ Jedenfalls bewirkt aber Chlorzink eine Umlagerung. Aus Isobutylalkohol l auch nur sehr wenig des correspondirenden Isobutylens, sondern wesent- ylen erhalten (NEVOLE). Auch die Einwirkung von alkoholischem Kali ür verläuft nicht ganz normal. Man erhält hierbei, neben dem zu erwar- yläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$, auch noch das Amylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ SKY).

ne, wie überhaupt Alkylene mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, können in isomere Formen übergeführt werden, dafs man sie an HJ bindet und bindung durch Behandeln mit alkoholischem Kali wieder abscheidet. Bei von HJ geht nämlich das Jod an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom wieder HJ entzogen, so wird der Wasserstoff von dem wasserstoffärmeren entnommen (SAYTZEW, *A.* 179, 296). Isopropyläthylen giebt mit des Methylisopropylcarbinols: $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH$. dieses zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und Trimethyläthylen SKY) $(CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3 = HJ + (CH_3)_2.C:CH.CH_3$.

s Amylen (Propyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Zinkäthyl (?) (WÜRTZ, *A.* 123, 302; 127, 55; 148, 131). Die Reaktion ist : es entstehen zugleich C_4H_8, C_5H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{10}, $C_{10}H_{20}$. Das Amylen n abgeschieden werden. Sein Bromid siedete bei 180°. Es ist daher möglich t sehr wahrscheinlich — dafs, infolge einer Umlagerung, bei dieser Reaktion ale Amylen, sondern symmetrisches Methyläthyläthylen $CH_3.CH:CH.C_2H_5$ (Aus Jodmethyl, Jodallyl und Natrium entsteht nicht Methylallyl CH_3.

$CH_2.CH:CH_2$, sondern Pseudobutylen $CH_3.CH:CH.CH_3$ (s. oben.) — **Aus normalem Am**chlorid mit Kaliumacetat und Eisessig bei 190—200°, neben **Amylacetat** (SCHORLEMM *A.* 161, 269). Aus Fuselöl und $ZnCl_2$, neben Trimethyläthylen und unsymmetrischem thyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 192). — Flüssig; Siedep.: 39—40°. Verbi sich mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodür (Siedep.: 145°). Löst sich nicht in dem menge von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O (W.). Giebt bei der Oxydation mit al schem Kaliumpermanganat: Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und Bernst säure (O. und F. ZEIDLER, *A.* 197, 253).

2. **Isopropyläthylen** $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Fuselöl und ZnC (ELTEKOW, *B.* 10, 1904); aus Isoamyljodür mit alkoholischem Kali, neben unsymm schem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 198, *A.* 190, 358; vergl. FLAWI *A.* 179, 340). — Schüttelt man dieses Gemenge bei 0° mit Schwefelsäure (2 Vol. H und 1 Vol. H_2O), so bleibt Isopropyläthylen ungelöst. (Wie es scheint, verbinden sich Alkylene, die ein wasserstofffreies Kohlenstoffatom $\begin{matrix}-C\\-C\end{matrix}:C:C$ enthalten, leicht mit Schw säure). Oder man leitet in das gemengte Amylen bei —20° Jodwasserstoffgas. Nu Methyläthyläthylen verbindet sich hierbei mit HJ. — Siedep.: 21,1°—21,3°. Verbindet nicht mit HJ bei —20°, wohl aber nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Te ratur zu Methylisopropylcarbinoljodür.

3. **Symmetrisches Methyläthyläthylen** $CH_3.CH:CH.CH_2CH_3$. *Bildung.* Aus Jodür des Diäthylcarbinols (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 175, 373; 179, 302) oder Me propylcarbinols (WÜRTZ) mit alkoholischem Kali. Bromhydroäthylcrontonsäure C_6H_{11} zerfällt durch Soda schon bei 0° in CO_2, HBr und s-Methyläthyläthylen (FITTIG, *A.* 20 Das Amylen aus Chloroform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 245) ist scheinlich Methyläthyläthylen. $3Zn(C_2H_5)_2 + 2CHCl_3 = 2C_5H_{10} + 2C_2H_6 + 3ZnCl$ *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Diäthylcarbinoljodür, 1 Thl. KHO $1^1/_2$ Thl. Alkohol. — Siedep.: 36° bei 740,8 mm. Verbindet sich leicht mit HJ zu Me propylcarbinoljodür (Siedep.: 145°(.

Bromid $C_5H_{10}.Br_2$. Siedep.: 178°; spec. Gew. = 1,7087 bei 0°, = 1,6868 be gegen Wasser von 0°.

Bromäthylen C_5H_9Br. *Bildung.* Aus Dibromhydroäthylcrotonsäure C_6H_{10} mit Sodalösung, in der Kälte. $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_5H_9Br + CO_2 + HBr$ (FITTIG, *A.* 20 — Siedep.: 110—112°.

4. **Unsymmetrisches Methyläthyläthylen** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>C:CH_2$. *Bildung.* Aus amyljodür und alkoholischem Kali, neben Isopropyläthylen. Aus Fuselöl (Isoamylall und $ZnCl_2$ (WYSCHNEGRADSKY). Aus dem Jodür des aktiven Amylalkohols mit holischem Kali (LE BEL, *Bl.* 25, 546). — Siedep.: 31—32°; spec. Gew. = 0,670 l (LE BEL). Verbindet sich leicht mit HJ, HCl u. s. w. zu Haloïdäthern des Dim äthylcarbinols. Werden Letztere mit alkoholischem Kali zerlegt, so resultirt Trim äthylen. Löst sich in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O).

5. **Trimethyläthylen** $(CH_3)_2.C:CH(CH_3)$ (Gewöhnliches Fuselölamylen). *dung.* Aus Fuselöl und $ZnCl_2$, neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen. Aus Jodür des Dimethyläthylcarbinols (JERMOLAJEW, *Z.* 1871. 275) oder des Methylisop carbinols (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 365) mit alkoholischem Kali. Aus Aethyliso äther und P_2O_5 (FLAWITZKY, *A.* 169, 206). — *Darstellung des rohen Fuselölam* $1^1/_2$ Thl. grob gepulvertés, vorher geschmolzenes $ZnCl_2$ werden mit 1 Thl. Fuselöl über und unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann destillirt man au Sandbade (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 301). Hierbei entstehen gleichzeitig die Hydrüre C.H $C_{10}H_{22}$ und die Alkylene C_5H_{10} bis $C_{10}H_{20}$. — Siedep.: 36—38°; spec. Gew. = 0,6783 l (LE BEL, *Bl.* 25, 547). Geht durch $ZnCl_2$ oder concentrirte Schwefelsäure leicht in mere Formen über und ebenso durch BFl_3 (LANDOLPH, *B.* 12, 1584). Verbindet mit HJ u. s. w. zu Aethern des Dimethyläthylcarbinols. Ein Gemenge von 2 Vol. I und 1 Vol. H_2O löst das Amylen. Wird die Lösung mit Natron neutralisirt und lirt, so geht Dimethyläthylcarbinol über (OSSIPOW, *B.* 8, 1240).

Das **Bromid** $C_5H_{10}.Br_2$ zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bl auf 140—150° glatt in $PbBr_2$ und Methylisopropylketon infolge der leichten Zers des zunächst gebildeten Amylenglykols (ELTEKOW, *Ж.* 10, 215).

Amylene verschiedener Abstammung. 1. Aus gechlortem Isoamylch $C_5H_{10}Cl.Cl$ und Natrium (BUFF, *A.* 148, 349). — Siedep.: 28—30°; spec. Gew. = bei 0°. Ist vielleicht unsymmetrisches Methyläthyläthylen.

2. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 220). Siedep.: 34,5—35,6°.

3. Aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 7). — Siedep.: 35—37°.

4. Bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn (Elsass) wird ein Gemenge [zwei]er Amylene erhalten. Das eine derselben verbindet sich bereits in der Kälte mit [HC]l und bildet Dimethyläthylcarbinolchlorid und ist demnach $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$ oder [CH_3 / C_2H_5]$>$$C:CH_2$. Das andere verbindet sich erst in der Hitze (Salzsäuregas wird durch [das] Amylen und dann durch ein auf 180° erhitztes Schlangenrohr geleitet) mit HCl zu [Met]hylpropylcarbinolchlorid und ist also $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_3$ oder $CH_3.CH_2.CH_2.$ $:CH_2$ (LEBEL, *Bl.* 17, 3; 18, 166).

ZEIDLER (*A.* 186, 245) untersuchte das Verhalten des Amylens gegen Oxydations[mitte]l. Es wurde Amylen: a) aus Fuselöl und $ZnCl_2$, b) aus Jodamyl und Kali und [c) au]s Aethylamyläther und P_2O_5 benutzt. Die Angaben beziehen sich auf das rohe Ge[men]ge von Isomeren, wie es bei den angeführten Reaktionen erhalten wird. Kalium[pe]rmanganat erzeugt in alkalischer Lösung mit a- oder b-Amylen: CO_2, Ameisen-, [Essi]g- und Bernsteinsäure; mit c-Amylen: CO_2, Essig- und Oxalsäure. In saurer Lösung [entst]and aus a-C_5H_{10} oder b-C_5H_{10}: Essig-, Propion-, Butter- und Oxalsäure. Chrom[säur]egemisch oxydirt a oder b-Amylen zu CO, CO_2, Essig-, Propion- und Buttersäure, [c-Am]ylen zu CO_2, Ameisen- und Propionsäure.

Verbindungen des Amylens. Zu den nachfolgenden Derivaten diente meistens [das aus] Fuselöl und $ZnCl_2$ bereitetes und also gemischtes Amylen. Es ist daher unent[schie]den von welchem Amylen sie abstammen. In der Mehrzahl der Fälle hat man es [wohl] mit einem Gemenge isomerer Körper zu thun.

Amylen und Nitrosylchlorid NOCl verbinden sich direkt. Die Verbindung [C_5H_{10}]NOCl krystallisirt und geht bei der Reduktion in Amylamin $C_5H_{11}.NH_2$ über [(TILDEN, SHENSTONE], *B.* 12, 169).

Amylen-Kaliumplatinchlorür $C_5H_{10}.PtCl_2.KCl + H_2O$ (BIRNBAUM, *A.* 145, 73). [Bild]ung. Durch Kochen von Isoamylalkohol (Fuselöl) mit $PtCl_4$ und Fällen mit Chlor[kalium]lösung. — Gelbe Blättchen, in Wasser ungemein leicht löslich.

Amylenchlorid $C_5H_{10}.Cl_2$ (BAUER, *Z.* 1866, 380 und 667). Chlor verbindet sich bei [—1]7° direkt mit Amylen zu $C_5H_{10}Cl_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt aber daneben [auch] Substitution ein, und bei Kochhitze werden zugleich C_5H_9Cl, $C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$ [gebi]ldet. — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,2219 bei 0°. Entsteht auch aus Amylen und [$SbCl_5$]. Spec. Gew. = 1,058 bei 9° (GUTHRIE, *A.* 121, 115).

Chloramylen C_5H_9Cl. Siedep.: 90—95°; spec. Gew. = 0,9992 bei 0°.

Trichlorpentan $C_5H_9Cl_3$. Campherähnliche Krystalle.

Tetrachlorpentan $C_5H_8Cl_4$. Flüssig; Siedep.: 230—240°; spec. Gew. = 1,4292 [bei] 0°.

Isomere Amylenchloride $C_5H_{10}Cl_2$. 1. Isoamylidenchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.$ [CH]Cl_2. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_5 (EBERSBACH, *A.* 106, 265). — Siedep.: [130°]; spec. Gew. = 1,05 bei 24°. Giebt mit Aetzkali Chloramylen $C_5H_9Cl = (CH_3)_2.CH.$ $:CHCl$ (Siedep.: 85—87°) und dann Isopropylacetylen C_5H_8 (BRUYLANTS, *B.* 8, 413).

2. $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Aus Methylpropylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* 8, [414]). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl, [Chl]oramylen $C_5H_9Cl = CH_2:CCl.CH_2.CH_2.CH_3$ und Propylacetylen C_5H_8 (Siedep.: [48]°). Das Chloramylen siedet bei 95—97°; spec. Gew. = 0,872 bei 5,1°.

3. Gechlortes Isoamylchlorid. *Bildung.* Beim Chloriren von Isoamylchlorid [(BAUER], *A.* 148, 350). — Siedep.: 155—160°; spec. Gew. = 1,194 bei 0°. Entwickelt mit [Natri]um Amylen (Siedep.: 28—30°). — Neben dem gechlorten Amylchlorid bildet sich Trichlorpentan $C_5H_9Cl_3$. Siedep.: 185—190°; spec. Gew. = 1,33 bei 13°.

4. Valerylendihydrochlorid $C_5H_8.2HCl$ (REBOUL, *Z.* 1867, 173). *Bildung.* Aus [Valer]ylen und rauchender Salzsäure bei 100°. — Siedep.: 150—152°. Daneben entsteht [Val]erylenmonohydrochlorid $C_5H_9Cl = C_5H_8.HCl$. Siedep.: 100°.

Beim Chloriren von Pentan entsteht **Tetrachlorpentan** $C_5H_8Cl_4$, das bei 240° unter [th]eilweiser Zersetzung siedet und mit alkoholischem Kali in HCl und **Trichloramylen** [C_5H_7]Cl_3 (Siedep.: 200°) zerfällt (BAUER, *J.* 1860, 405).

Hexylchloral $C_6H_9Cl_3O$ zerfällt durch starke Alkalien in Ameisensäure, HCl und [Dich]loramylen. $C_6H_9Cl_3O + 2NaOH = C_5H_8Cl_2 + CHO_2Na + NaCl + H_2O$ (PINNER, [*A.*] 179, 35; *B.* 10, 1052). — Siedep.: 146°. Verbindet sich mit Brom zu $C_5H_8Cl_2Br_2$ [(Sie]dep.: 230—240°).

Amylenchlorosulfid (GUTHRIE, *A.* 113, 270) $(C_5H_{10}.ClS)_2$. *Bildung.* Aus Amylen [und] ClS. — Hellgelbe dicke Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,149 bei 12°. Löslich in Al-

kohol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung, aber mit alkoholischem Kali oder Ammoniak entsteht beim Erwärmen unter 100° Disulfamylenoxydhydrat $C_{10}H_{22}S_2O_2.C_{10}H_{20}S_2Cl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = C_{10}H_{22}S_2O_2 + 2NH_4Cl$. Dies ist eine orangegelbe, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,049 bei 8°. — Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit K... entsteht Disulfamylenoxyd $C_{10}H_{20}S_2O$, eine farblose, widerlich riechende, flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,054 bei 13°. Ebenso wirkt Natriumalkoholat. Beim Destilliren über Aetzkali gehen Amylen und Fusyldisulfid $C_{10}H_{18}S_2$ über; ... bei 112° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 0,880 bei 13°. — Beim Kochen von Amylenchlorosulfid mit Alkohol und Zink bildet sich Amylensulfid $(C_5H_{10}S)_2$. — Durch Digeriren der alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit KCN oder KSCN entstehen Amylendithiocyanid $(C_5H_{10}CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,07 bei 13°), resp. Amylendithiodithiocyanid $(C_5H_{10}S.CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,16 bei 13°). — Zinkäthyl wirkt auf die ätherische Lösung des Chlorsulfids ein unter Bildung von $C_{14}H_{30}S_2 = (C_5H_{10}.C_2H_5.S)_2$, eine bei 240—250° siedende Flüssigkeit. — Beim Erwärmen des Chlorosulfids mit concentrirter Salpetersäure destillirt eine schwere, ... in Wasser unlösliche Flüssigkeit über Nitroxamylen-Nitroxysulfid $C_{10}H_{18}(NO_2)...$ (GUTHRIE, *A.* 121, 112). — Leitet man Chlorgas in Amylensulfochlorid, so entsteht Tetrachloramylenchlorosulfid $C_{10}H_{14}Cl_8S_2 = (C_5H_7Cl_4)_2S_2$, eine hellgelbe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,406 bei 16° (GUTHRIE, *A.* 116, 244).

Amylendichlorosulfid $C_5H_{10}Cl_2S$. *Bildung.* Aus Amylen mit SCl_2 bei 0° (GUTHRIE, *A.* 113, 272). — Nicht flüchtiges Oel; spec. Gew. = 1,138 bei 14°.

Amylenbromid $C_5H_{10}.Br_2$. Das Bromid des Fuselölamylens siedet bei 170—... unter geringer Zersetzung. Es zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Bromamylen C_5H_9Br, das bei 100—110° siedet und sich mit Chlor und Brom zu krystallisirten Körpern $C_5H_9BrCl_2$ und $C_5H_9Br_3$ verbindet (BAUER, *A.* 120, 167). — Alkoholisches Kali bildet mit C_5H_9Br bei 150° Aethylvaleryläther $C_5H_9.OC_2H_5$ (ELTEKOW). — Amylenbromid zerfällt bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser in HBr und Amylenoxyd $C_5H_{10}.O$ (NIEDERIST, *A.* 196, 360). — Silberacetat wirkt auf $C_5H_9Br_3$ und erzeugt Essigester des Bromamylenglykols $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$ (BAUER, *J.* 1861, 664). — Mit alkoholischem Kali erhält man aus dem Bromid des Bromamylens $C_5H_9Br_3$, Dibromamylen $C_5H_8Br_2$ und Aethylbromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (REBOUL, *A.* 133, ...

Isomere des Amylenbromids. 1. $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr_2$. Aus Isovaleraldehyd und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* 8, 406). — Siedep.: 170—180°. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromamylen $(CH_3)_2.CH.CH:CHBr$ (Siedep.: 110—111°). Letzteres geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr in Isopropylacetylen C_5H_8 über.

2. $CH_3.CBr_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Aus Methylpropylketon und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS). — Zerfällt bei der Destillation vollständig in HBr und das Bromamylen $CH_3:C...$ $CH_2.CH_2.CH_3$ (Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,10 bei 5,1°).

3. Derivate des Valerylens. Valerylen C_5H_8 verbindet sich beim Schütteln mit conc. HBr zu Monohydrobromid $C_5H_9Br = C_5H_8.HBr$ und Dihydrobromid $C_5H_{10}Br_2$ $= C_5H_8.2HBr$. Ersteres siedet bei 115° und bildet mit Brom ein flüssiges Tribrompentan $C_5H_9Br_3$. — Das Dihydrobromid siedet gegen 180° (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — In einem Kältegemisch verbindet sich Valerylen mit Brom zu Dibromid $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: 166—172°; 170—175°; REBOUL, *A.* 135, 372) und Tetrabromid $C_5H_8Br_4$ (nicht flüchtig, bleibt bei — 10° flüssig). Operirt man mit Brom und Valerylen im Sonnenlichte, so entsteht zugleich eine kleine Menge α-Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$, ... in rhombischen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen schmilzt. Aus Valerylenbromid und Brom entsteht, im Sonnenlichte, ein isomeres Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$, das beim Erhitzen sublimirt ohne zu schmelzen (REBOUL, *A.* 132, 119). — Valerylendibromid wird durch alkoholisches Kali gespalten in Valylen C_5H_6, Bromvalerylen C_5H_7Br und $C_5H_7.OC_2H_5$ (REBOUL, *A.* 135, 372).

Hexabrompentan $C_5H_6.Br_6$. *Bildung.* Aus Valylen und Brom. — Krystalle ...

4. Derivate des Propylacetylens (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). Propylacetylen $CH_3.CH_2.CH_2.C:CH$ verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid $C_5H_8Br_2 = CH_3.CH_2.$ $CH_2.CBr:CHBr$ — Siedep.: 190°, und dann zu Tetrabromid $C_5H_8Br_4 = CH_3.CH_2.CH_2.$ $CBr_2.CHBr_2$ — Siedep.: 275°. Bleibt bei — 15° flüssig.

5. Derivate des Isopropylacetylens (BRUYLANTS). Dibromid $C_5H_8Br_2 =$ $(CH_3)_2.CH.CBr:CHBr$. Siedet unter starker Zersetzung bei 175°. — Tetrabromid $C_5H_8B_4 = (CH_3)_2CH.CBr_2.CHBr_2$. Siedep.: 275°.

Jodamylen C_5H_9J. Jodwasserstoffvalerylen $C_5H_8.HJ$. *Bildung.* Aus Valerylen und rauchender Jodwasserstoffsäure (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — Siedep.: 140—1...

ylennitrit $C_6H_{10}(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Amylen und rauchender Salpetersäure **z**, *A.* 116, 248) oder Untersalpetersäure (GUTHRIE, *A.* 119, 84). — **Krystallisirt** **en quadratischen** und rektangulären Tafeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol, **heißem**. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei 95°. Beim mit Wasser auf 100° entstehen salpetrige Säure und salpetersaues Amyl. — **sches** Cyankalium bildet KNO_2 und eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $N_2 + 2^1/_2H_2O$ (GUTHRIE, *A.* 119, 116). — Mit Zinn und Salzsäure tritt aller **als** Ammoniak aus.

len C_6H_{12}. 13 isomere Formen möglich.

der Normalhexylen (Butyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* malem Hexylchlorid und alkoholischem Kali (MORGAN, *A.* 177, 305; SCHOR- *A.* 199, 141). — Verbindet sich mit rauchender Salzsäure erst bei 100° zu orid $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122—124°).

rscheinlich ist auch das in folgenden Reaktionen gebildete Hexylen Normal- n: **aus zweifach-jodwasserstoffsaurem** Diallyl und Zinnnatrium (WÜRTZ, *A.* 132, der trocknen Destillation von Bogheadkohle (WILLIAMS, *A.* 108, 384); aus über- **Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 8).

exylen (s-Methylpropyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$ (HECHT, STRAUSS, 62). [*Bildung.* Aus secundärem Hexyljodür (aus Mannit) (ERLENMEYER, x, *A.* 135, 141) oder secundärem Hexylchlorid (aus Petroleum) (MORGAN, *A.* CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 525) und alkoholischem Kali. — Siedep.: 67° bei ; spec. Gew. = 0,6997 bei 0° (H., S.). Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, e und Normalbuttersäure oxydirt (HECHT, *B.* 11, 1152). Verbindet sich mit er Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$ 116—118°; MORGAN. — SCHORLEMMER (*A.* 199, 141) erhielt auf diese Weise orid vom Siedep.: 124—125°). Verbindet sich mit HJ zu sekundärem Hexyl- edep.: 167—168°). Löst sich in einem kalten Gemisch von 3 Vol. Vitriolöl und $_2O$; aus dieser Lösung wird durch Wasser sekundärer Hexylalkohol gefällt.

mid $C_6H_{12}.Br_2$. Siedep.: 195—197° bei 739,5 mm; spec. Gew. = 1,6058 bei 0°, bei 19° gegen Wasser von 0° (HECHT, STRAUSS). Zerfällt mit alkoholischem HBr und Bromhexylen $C_6H_{11}Br$. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefel- ,5 g H_2SO_4 und Wasser bis zu 200 ccm) entsteht Hexylenglykol (HECHT, *B.* ; beim Kochen mit dem Chromsäuregemisch: CO_2, Essigsäure, Buttersäure und

mhexylen $C_6H_{11}Br = CH_3.(CH_2)_3.CBr:CH_2$ (?). Siedep.: 138—141° bei 738,5 mm; r. = 1,2205 bei 0°, = 1,2025 bei 15° (H_2O von 0° = 1). Geht beim Erhitzen **holischem** Kali auf 150° in Hexoylen C_6H_{10} über. Wird vom Chromsäure- **m** Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt (HECHT). Verbindet sich mit Brom hexylenbromid $C_6H_{11}Br_3$, das im Vacuum bei 125—135° siedet (CAVENTOU, 25; REBOUL, TRUCHOT, 144, 246).

ivate des secundären Hexyljodürs. 1. Hexabromhexan $C_6H_8Br_6$. *Bil-* **ntsteht**, neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_4Br_8$, beim Erhitzen von secundärem Hexyljodür **nit**) mit überschüssigem Brom auf 120—130° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2250). — Schmelzp.: 152°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

ctobromhexan $C_6H_6Br_8$. *Bildung.* Siehe Hexabromhexan. — Säulen, zu **vereinigt**. Schmelzp.: 135°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol. (Vergl.

ctobromhexylen $C_6H_4Br_8$. *Bildung.* Siehe Hexabromhexan. — Rhomboëder. .: 184°. Leicht löslich in heißem Benzol.

xylene aus Erdpech. Behandelt man rohes gechlortes Hexan mit alkoholi- **ali**, so entstehen die beiden oben beschriebenen (α- und β-)Hexylene, die sich verschiedenes Verhalten gegen Salzsäure trennen lassen. Genau ebenso ver- das Gemenge von Hexylenen, welches bei der Destillation des Erdpeches von **an gewonnen** wird (LE BEL, *Bl.* 18, 167). Das in der Kälte mit HCl verbind- **ylen** liefert ein Chlorid vom Siedep.: 115—117°, das andere ein Chlorid vom 122—124°.

Methyldiäthylcarbinoljodür mit alkoholischem Kali (TSCHAIKOWSKY, *J.*

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C:CH.CH_3$. Siedep.: 69,5—71° bei 760 mm (von 0°); spec. Gew. bei 0°, = 0,698 bei 19° (JAWEIN, *A.* 195, 259). Verbindet sich mit HJ zu

dem ursprünglichen Jodür. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essig und Ketone ($CH_3.CO.C_2H_5$?).

5. **Aus Pinakolinalkohol** (Pseudobutyläthylen) $(CH_3)_3.C.CH:CH_2$ (Fr SILVA, *J.* 1873, 339). *Bildung.* Aus Pinakolinjodür und Silberacetat oder b Destillation des Jodürs mit Wasser. — Siedep.: 70°. Bildet mit Brom ein krys sirtes Bromid $C_6H_{12}.Br_2$. Verbindet sich in der Kälte mit HJ (zu Pinakolinj Jodhexylen $C_6H_{11}J$ entsteht beim Erhitzen von Pinakonhydrat mit HJ a neben Pinakolin. — Siedep.: 142—145°. Geht mit Zn und HCl in Hexylen ül Brom giebt einen krystallisirten Körper $C_6H_{10}Br_4$ (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699).

6. **Tetramethyläthylen** $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Trimethyläthylen Jodmethyl und Bleioxyd bei 210—215°, neben etwas C_7H_{14} (ELTEKOW, *Ж.* 10, 8 Dimethylisopropylcarbinoljodür und alkoholischem Kali (PAWLOW, *Ж.* 10, 287; . 124). — Siedep.: 73°; spec. Gew. = 0,712 bei 0° (P.). Giebt bei der Oxydation m dünnter Chromsäurelösung in der Kälte nur Aceton (P.) und daneben Essigsäu etwas Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ (BUTLEROW, *Ж.* 11, 219). Beim Auflösen in Sc säure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° und darauf folgendem Erhitzen auf (steht Dihexylen.

Bromid $C_6H_{12}.Br_2$. Lange Nadeln (aus Aether). Sehr leicht löslich in etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung l (P.). Zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140— $PbBr_2$ und Pinakolin $CH_3.CO.C(CH_3)_3$ (ELTEKOW, *Ж.* 10, 220).

7. **Dimethyläthyläthylen** $(CH_3)_2.C:CH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Jodür methylpropylcarbinols und alkoholischem Kali (JAWEIN, *A.* 195, 255). — Siedep.: 67° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,702 bei 0°, = 0,687 bei 19°. Wird vom Chro gemisch zu Aceton, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Giebt mit HJ ein l siedendes Jodür, welches mit Ag_2O wieder Dimethylpropylcarbinol liefert.

8. **Hexylen aus Fuselöl und** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *A.* 128, 228). — Siedep.: 6 Derivate: $C_6H_{12}.HJ$ (Siedep.: 130—150°); $C_6H_{12}.H_2O$ (Siedep.: 130°); $C_6H_{12}.Br_2$ (190—200°).

9. **Aus Propylen (Dipropylen).** *Bildung.* Aus Propylenbromid mit Zi Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). — Siedep.: 70—80°.

10. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran.** — Siedep.: 64—6 Gew. = 0,6938 bei 0° (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 228).

11. **Hexahydrobenzol.** Siehe Benzol C_6H_6.

Isomere Hexylenderivate. Hexylenchlorid $C_6H_{12}Cl_2$. 1. $(CH_3)_2.CCl.CC$ Aus Pinakon und $POCl_3$. — Krystalle; Schmelzp.: 160° (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6

2. Zweifach gechlortes Diisopropyl $C_6H_{12}Cl_2$. Krystalle, Schmelzp (SCHORLEMMER, *A.* 144, 187).

3. Diallyldihydrochlorid $C_6H_{12}Cl_2 = CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. l neben Diallylmonohydrochlorid $C_6H_{10}.HCl$ (Siedep.: 130—140°) aus Dial conc. HCl. — Siedep.: 170—180° (WÜRTZ, *J.* 1864, 512).

4. Zweifach gechlortes (Petroleum-)Hexan $C_6H_{12}Cl_2$. Siedep.: 18 Durch weiteres Chloriren entstehen $C_6H_{11}Cl_3$ (Siedep.: 215—218°) und $C_6H_8Cl_6$ (285—290°) (siehe S. 108).

Chlorhexylen $C_6H_{11}Cl$. 1. Chlorid des Dimethylallylcarbinols (Cl $CH_2.CH:CH_2$. — Siedep.: 109—114°.

2. Diallylhydrochlorid $C_6H_{11}Cl = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. Sied bis 140° (s. Diallyldihydrochlorid).

Dichlorhexylen $C_6H_{10}Cl_2$. 1. $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. Aus Allyl $CH_3.CO.CH_2.(C_3H_5)$ und PCl_5 (HENRY, *J.* 1878, 381). — Siedet bei 150° unter th Zersetzung.

2. Chlorid aus Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und PCl_5.

Hexylidenbromid (?) $C_6H_{12}Br_2 = C_6H_{11}Br.Br$ (?). *Bildung.* Durch Be von (rohem) Petroleumhexan mit Brom (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 293). — 210—212°.

Tetrabromhexan $C_6H_{10}Br_4$. 1. Diallyltetrabromid $CH_2Br.CHBr.C$ $CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Diallyl und Brom. — Campherartig riechend seitige Säulen. Schmelzp.: 63° (TOLLENS, WAGNER, *B.* 6, 589). Giebt bei der tion mit überschüssigem, festen Kali Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ und dann Dip C_6H_6.

odhexylen $C_6H_{11}J$ und Brom (S. 330). — Krystalle; Schmelzp.: 142°
:).
ylentetrabromid $C_6H_{10}Br_4$. *Bildung.* Aus Mannithexoylen C_6H_{10} und
:, *B.* 11, 1054).
ylentetrabromid. *Bildung.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Bogheadkohle)
:HORLEMMER, *A.* 139, 250). — Nadeln; Schmelzp.: 112°; Siedep.: 318° (cor.).
in kaltem Alkohol.

mhexan $C_6H_8Br_6$. 1. (Dibromdiallylbromid) $(C_3H_4Br)_2.Br_4$. *Bildung.*
iallyl $C_6H_9Br_2$ (Siedep.: 210°) und Brom. — Blättchen; Schmelzp.: 76 bis
B. 7, 23).
r₆. *Bildung.* Aus Diallylen C_6H_6 und Brom (HENRY, *J.* 1878, 380).
kundärem Hexyljodür (S. 329).

nhexan $C_6H_6Br_8$. 1. Dipropargyloctobromid.
kundärem Hexyljodür (S. 329).
haltendem Bromiren von Hexan entstehen: $C_6H_8Br_6$ und $C_6H_6Br_8$ (WAHL,

rabromhexan $C_6H_9Cl.Br_4$. *Bildung.* Aus Chlordiallylen und Brom (HENRY,

stitutionsprodukte der Hexylene. Hexoylenbromid $C_6H_{10}Br_2$. *Bil-*
Hexoylen C_6H_{10} (aus Mannithexylen) und Brom (HECHT, *B.* 11, 1054). —
Gew. = 1,6977 bei 0°; = 1,5543 bei 100° (gegen Wasser von 100°). Fängt
ich zu zersetzen.
entetrabromid $C_6H_8Br_4$. *Bildung.* Aus Diallylen C_6H_6 und Brom
878, 380).
mhexylen $C_6H_4Br_8$ (siehe S. 329).

jodid $C_6H_{12}J_2$. Diallyldihydrojodid $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$. *Bil-*
h Erhitzen von Diallyl mit conc. HJ auf 100° (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129).
pec. Gew. = 2,024 bei 0°; nicht unzersetzt flüchtig. Bildet beim Erhitzen
um Einfachjodwasserstoffdiallyl, Hexylen und $C_{12}H_{22}$ (Siedep.: 190—200°).
tat entstehen Diallylacetat, Diallylacetohydrat und Diallyldiacetat. Mit
eroxyd erhält man Diallyl, Diallylhydrat, Diallyläther und Hexylenoxyd.
hexan $C_6H_{10}J_4$. Diallyltetrajodür $CH_2J.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_2J$. *Bil-*
Diallyl und Jod (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 363). — Krystalle; Schmelzp.:

len $C_6H_{11}J$. 1. Aus Pinakon und HJ (S. 330). — Siedep.: 142—145°.
ylhydrojodid $CH_2.CHJ.CH_2.CH_2.CH.CH_2$. *Bildung.* Aus Diallyl und
en dem Dihydrojodid; aus dem Dihydrojodid und Zinnnatrium (WÜRTZ). —
-165°; spec. Gew. = 1,497 bei 0°. Zerfällt mit feuchtem Silberoxyd in
, Hexylen, Diallylhydrat $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 130—140°) und Diallyläther
$C_6H_{11})_2O$?] (Siedep.: 180°).
rohexan $C_6H_{10}(NO_2)_4$. Diallyltetranitrit. *Bildung.* Aus Diallyl und
B. 2, 279). — Krystalle.

C_7H_{14}.

se $CH_3(CH_2)_4.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Normalheptan durch
Kaliumacetat und Eisessig auf 160° (SCHORLEMMER, *A.* 136, 267; 166, 176).
'eberleiten über erhitzten Aetzkalk (MORGAN, *A.* 177, 307). Aus rohem
eben so zwei Heptylene, von denen sich eins schon, in der Kälte, mit
alzsäure verbindet. Unverbunden bleibt Normalheptylen. Aus Oenanthy-
nd Natrium (LIMPRICHT, *A.* 103, 86) entsteht wahrscheinlich Normalhep-
ep.: 98—99°; spec. Gew. = 0,7026 bei 19,5° (SCH.). Verbindet sich bei 120°,
Kälte, mit rauchender Salzsäure. Bildet mit HJ bei 120° das Jodür des
rbinols (M.). Verbindet sich mit Wasser (LE BEL, *J.* 1875, 261).

len $CH_3(CH_2)_3.CH:CH.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus secundärem Heptylchlorid
en von Normalheptan, neben dem normalen Chlorid entstanden) und Kalium-
LEMMER), oder glühenden Aetzkalk (MORGAN). — Siedep.: 98°. Verbindet
n der Kälte, mit rauchender Salzsäure zu Aethylbutylcarbinolchlorid.

thylisoamyl und Petroleumheptan. (Siedep.: 90°). $(CH_3)_2CH.CH_2.CH$:
RIMSHAW, *A.* 166, 167; SCHORLEMMER, *A.* 166, 177). Beim Zerlegen von
thylisoamyl oder Heptan (Siedep.: 90°) mit Kaliumacetat und Eisessig bei

160° entstehen zwei Heptylene, von denen die Hauptmenge sich mit **Salzsäure**, scho[n in] der Kälte, zu einem Chloride $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ (?) (Siedep.: 140—142°) v[er]bindet. Siedep. des Gemenges beider Heptylene: 91°; spec. Gew. = 0,7060 bei 19°.

Aus Methylisoamylcarbinjodür entsteht beim Behandeln mit alkoholi[schem] Kali (dasselbe?) Heptylen vom Siedep.: 75—80°. Es ist vielleicht $(CH_3)_2.CH.CH_2$ $CH:CH_2$ (ROHN, *A.* 190, 314).

4. **Pseudoheptylen** $(CH_3)_2.C:CH.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Ox[y]caprylsäure $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H$ mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 518; 1871, 268). Aus dem Jodür des Dimethylisobutylcarb[inols] mit alkoholischem Kali (PAWLOW, *A.* 171, 194). — Siedep.: 83—84°; spec. Gew. = 0,[...] bei 0° (P.); = 0,6985 bei 14° (M.). Verbindet sich, schon in der Kälte, leicht mit [HJ] zu dem Jodür des Dimethylisobutylcarbinols.

5. **Aus Methyläthylpropylcarbinol** (PAWLOW, *B.* 9, 1311). — Siedep.: 90—9[...]

6. **Heptylen aus Methyläthylisopropylcarbinol** $(CH_3)_2.C:C\langle{}^{CH_3}_{CH_2.CH_3}$ (PAW[LOW], *B.* 9, 1311). — Siedep.: 75—80°.

7. $C(CH_3)_3.C(CH_3):CH_2$. **Aus Pentamethyläthyljodür und alkoholischem Kali** ([BUT]LEROW, *Ж.* 7, 44.) — Riecht nach Campher und Terpentinöl. Siedep.: 78—80°. [Ver]bindet sich begierig mit HJ zu Pentamethyläthyljodür. Geht mit Wasser, etwas [Sal]petersäure und Weingeist in Berührung, in Pentamethyläthol über (BUTLEROW, *A.* 189, [...]

8. **Aus Fuselöl und** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *Bl.* 5, 307 (1863). — Siedep.: 80—85°. Bromid $C_7H_{14}Br_2$ siedet bei 110° bei 20 mm.

9. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STOR[ER] 1868, 229). — Siedep.: 94,1° (cor.).

10. Bei der trocknen Destillation **bituminöser Schiefer** (LAURENT, *A.* 25, 18[...] Siedep.: 80—85°.

11. **Im Steinöl von Amiano** (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresber.* 21, 4[...] Siedep.: 80—88°.

12. **Aus Oenanthol und Kalk** (FITTIG, *A.* 117, 77). — Siedep.: 95—100°.

13. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 11). — Siedep.: 94—[...]

14. **Hexahydrotoluol** (siehe Toluol C_7H_8).

Isomere Heptylenchloride $C_7H_{14}Cl_2$. 1. $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CCl_2$. Aus But[yron] $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CO$ und PCl_5 (S. 255) (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442). — Siedep.: 181°[...]

2. $[(CH_3)_2CH]_2.CCl_2$. Aus Isobutyron (S. 255) und PCl_5 (HENRY, *B.* 8, 400[...] Zerfällt bei der Destillation in HCl und $C_7H_{13}Cl$. Giebt mit alkoholischem Kali C[...] (Siedep.: 78°).

3. Oenanthylidenchlorid $CH_3(CH_2)_5.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol und [...] (LIMPRICHT, *A.* 103, 81). — Siedep.: 191° (cor.). Natrium wirkt heftig ein unter B[ildung] von Heptylen. Alkoholisches Kali bildet Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$ und bei anhalte[ndem] Kochen C_7H_{12} (Siedep.: 100°).

Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$. 1. Aus Butyron und PCl_5, neben $C_7H_{14}Cl_2$ (TAWILDA[ROW]). — Siedep.: 141°.

2. Durch Destillation von Isobutyron mit PCl_5 (HENRY). — Siedep.: 118—[...] spec. Gew. = 0,9513 bei 9°. Geht durch alkoholisches Kali in Tetramethylall[ylen] C_7H_{12} über (Siedep.: 70°).

3. Aus Oenanthylidenchlorid und alkoholischem Kali (LIMPRICHT). — Si[edep.:] 155° (cor.). Geht durch Natriumalkoholat bei höherer Temperatur in C_7H_{12} über.

Heptylenbromid $C_7H_{14}Br_2$. 1. Aus Heptylen (aus Paraffin) und Brom (T[HORPE], YOUNG, *A.* 165, 12). — Spec. Gew. = 1,5146 bei 18,5°. Zersetzt sich bei 150°.

2. Oenanthylidenbromid $C_7H_{14}Br_2 = CH_3.(CH_2)_5.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Oe[nan]thol und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* 8, 409). — Geht beim Erhitzen mit alkoholi[schem] Kali, im Rohr, in Bromheptylen $C_7H_{13}Br$ (Siedep.: 165°) und C_7H_{12} (Siedep.: 100°,[...] ammoniakalische Silberlösung) über.

Hexabromheptan $C_7H_{10}Br_6$ (Heptonbromid). *Bildung.* Aus Hepton C_7H_{10} [und] Brom. — Oelig.

7. Octylen (Caprylen) C_8H_{16}.

1. **Normales** (?) $CH_3(CH_2)_5.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus normalem Octylalkohol mit [Jod] und rothem Phosphor (MÖSLINGER, *A.* 185, 52). — Siedep.: 122—123°; spec. Gew. 0,7217 bei 17°.

ı **Methylhexylcarbinol** (aus Ricinusöl) und $ZnCl_2$ (BOUIS, *A.* 92, 396). — 25°; spec. Gew. = 0,723 bei 17°. Ist vielleicht identisch mit normalem. Bei m Behandeln von Methylhexylcarbinol mit Vitriolöl entsteht über 250° sie- taoktylen $(C_8H_{16})x$; spec. Gew. = 0,814 bei 15° (BOUIS).

Pelargonsäure durch Destillation mit Natronkalk (CAHOURS, *J.* 1850, 402). : 105—110°; spec. Gew. = 0,708 bei 16°.

gechlortem Petroleumoctan (Siedep.: 119°) mit Natrium (SCHORLEMMER, 3) oder Kaliumacetat und Alkohol (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). — 15—117° (SCH.), 118—120° (P., C.).

Fuselöl und $ZnCl_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 120°.

h Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER). — 25,2° (cor.); spec. Gew. = 0,7396 bei 0°.

h **Lösen von Gusseisen** in HCl (CLOËZ, *B.* 7, 823). — Siedep.: 118—124°.

gechlortem Diisobutyl mit Kaliumacetat und Essigsäure bei 200°, neben : (CARLETON, *B.* 10, 908). — Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,7526 bei 16°.

überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 14). Siedep.: 122—125°.

ı **Oenanthol und Kalk** (FITTIG). Siedep.: 122—125°; spec. Gew. = 0,737

obutylen $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$ (BUTLEROW, *A.* 189, 44; *Ж.* 9, 38). *Bildung.* andeln von Isobutylen oder von Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure. Aus . Trimethylcarbinoljodür und CaO bei 100° (LERMONTOW, *A.* 196, 118). — ıg. 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) und 1 Vol. flüssiges werden in ein Rohr eingeschmolzen, und sobald (nach 1 bis 2 Tagen) Lösung einge- inen Tag lang auf 100° erhitzt. — 1 Vol. Trimethylcarbinol und 2 Vol. Schwefelsäure Verdünnung) werden 24 Stunden lang auf 100° erwärmt. I. $(CH_3)_3.COH = (CH_3)_2$. $_2O$ und II. $(CH_3)_2.C:CH_2 + (OH).C(CH_3)_3 = H_2O + (CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$. — Sdp.: D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 0,734 bei 0°, = 0,715 bei 25°. In Wasser fast Verbindet sich leicht mit HJ und mit HCl bei 100° zu Aethern des Isodibu- $.C.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$. Chromsäuregemisch oxydirt in der Kälte wesentlich zu d zu Trimethylessigsäure. Daneben werden Essigsäure, Octylsäure und ein $_3)_3.C.CH_2.CO.CH_3$ gebildet. Mit Kaliumpermanganat entsteht, neben etwas sigsäure, eine nicht flüchtige, krystallisirte Säure (BUTLEROW, *Ж.* 11, 218).

ahydroxylol. Siehe Xylol C_8H_{10}.

Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ und Jodwasserstoffsäure entsteht bei 280° ein bei lender Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (LANDOLPH, *B.* 9, 725).

nchloride $C_8H_{16}Cl_2$. 1. Aus Caprylen (aus Ricinusöl) und Chlor (DACHAUER, 1). — Siedep.: 197—200°.

$_{13}.CCl_2.CH_3$. Aus Methylhexylketon und PCl_5 (DACHAUER, *A.* 106, 271). : 190—200°.

ı der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Octylen und Octan (aus wurde eine Chlorid $C_8H_{16}Cl_2$ erhalten, das bei 230—240° siedete (THORPE, . 165, 16).

nbromid $C_8H_{16}Br_2$, dargestellt aus dem Octylen aus Ricinusöl (RUBIEN, *A.* oder Paraffin (THORPE, YOUNG), ist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Behandeln olischem Kali liefert es Bromoctylen $C_8H_{15}Br$ (Siedep.: 185°) und C_8H_{14} 33—134°). — Bromoctylen $C_8H_{15}Br$ verbindet sich mit Brom zu öligem octan $C_8H_{15}Br_3$ und im Sonnenlichte zu Tetrabromoctan $C_8H_{14}Br_4$. — Der erstoff C_8H_{14} (Capryliden) aus gebromtem Octylen verbindet sich Brom zu prylidentetrabromid $C_8H_{14}Br_4$ (RUBIEN).

enbromid $C_8H_{14}Br_2$. *Bildung.* Aus Conylen und Brom (WERTHEIM, *A.* — Spec. Gew. = 1,5679 bei 16,25°.

octylen $C_8H_{15}(NO_2)$ bildet sich bei der Einwirkung mäßig starker Salpeter- Caprylen (aus Ricinusöl) neben Dinitrooctylen. Reiner erhält man es durch ı von Dinitrooctylen (BOUIS). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

rooctylen. *Bildung.* Man behandelt Octylen erst mit verdünnter Salpeter- dann mit Salpeterschwefelsäure (BOUIS, *A. ch. ph.* [3] 44, 77). — Flüssig, zer- Destilliren unter Bildung von Nitrooctylen. — HJ (spec. Gew. = 1,5) bildet d NH_3 (MILLS, *J.* 1864, 517).

8. Nonylen C_9H_{18}.

1. **Aus Fuselöl** und $ZnCl_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 140°.

2. **Aus Oenanthol** und Kalk (FITTIG). — Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = bei 20,5°.

3. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG). — Siedep.: 145—148°.

4. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER). — S 153° (cor.); spec. Gew. = 0,7618 bei 0°.

5. **Aus Oelsäure.** Bei der Destillation von vorher mit Schwefelsäure beha Oelsäure (Olivenöl) erhielt FRÉMY (*A.* 20, 63) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} im u Zustande: C_8H_{12} (Siedep.: 55°), C_9H_{18} (Siedep.: 110°).

6. **Aus bituminösen Schiefern,** durch trockne Destillation (LAURENT, *A.* 85, 2 Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,753 bei 12°.

7. **Hexahydromesitylen.** Siehe Mesitylen C_9H_{12}.

Nonylenchlorid $C_9H_{18}Cl_2$. *Bildung.* Aus Nonan (Siedep.: 147—148°) und (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 21). — Siedep.: 240—245°.

Nonylenbromid $C_9H_{18}Br_2$ aus Nonylen (aus Paraffin) und Brom ist nicht un flüchtig. Mit alkoholischem Kali liefert es Bromnonylen $C_9H_{17}Br$ (Siedep.: 208 (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 18).

9. Decylen $C_{10}H_{20}$.

1. **Diamylen** $(CH_3)_2.C:C(CH_3).C\langle^{(CH_3)_2}_{CH_2.CH_3}$ (?) (BUTLEROW, Ж. 9, 76). *Bildun* Isoamylalkohol (Fuselöl) und $ZnCl_2$ oder H_2SO_4; aus Fuselölamylen (Trimethyläth WYSCHNEGRADSKY, Ж. 7, 165) und $ZnCl_2$ bei 100° (BAUER, *J.* 1861, 660) oder Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure (BERTHELOT, *A.* 128, 311). Kann au Gemisch der Amylene, welche aus Isoamyljodid und Kali gewonnen werden, durch deln mit Schwefelsäure abgeschieden werden (LEBEDEW, Ж. 7, 246). — *Darst* 1 Vol. Amylen wird mit 2 Vol. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64 (2 Vol. H_2S 1 Vol. H_2O) bei 0° geschüttelt (ERLENMEYER, *Z.* 1865, 362; SCHNEIDER, *A.* 157, 2 Das Diamylen aus Trimethyläthylen siedet bei 154—156°; spec. Gew. = 0,7845 = 0,7715 bei 20° (WYSCHNEGRADSKY). Die Siedepunkte: 160° (BALARD), 165° (I beziehen sich auf Diamylen, das aus rohem Fuselöldiamylen erhalten und also menge war. Chromsäuregemisch bildet mit Diamylen: Aceton, Essigsäure, Am säure $C_7H_{14}O_2$ und ein indifferentes Oel (Keton?) $C_{10}H_{20}O$ (PAWLOW, Ж. 9, 75), 190—195° siedet, spec. Gew. = 0,9402 bei 0°, und durch weitere Oxydation in CO_2, säure und Amethensäure übergeht (SCHNEIDER). Dasselbe Oel entsteht aus Di bromid, Wasser und Bleioxyd bei 150° (ELTEKOW, Ж. 10, 229).

2. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG). — Siedep.: 170—172°.

3. **Aus dem Erdöl von Burmah** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Siedep.: (cor.); spec. Gew. = 0,823 bei 0°.

4. Durch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER.) — S 174,6° (cor.); spec. Gew. = 0,7912 bei 0°.

5. **Aus gechlortem (Petroleum-)Decan** (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530). — 158—160°.

6. **Hexahydrocymol.** *Bildung.* Aus Naphtalin $C_{10}H_8$ und überschüssiger Jod stoffsäure. Siehe Naphtalin.

7. **Terpilenhydrür** $C_{10}H_{20}$. *Bildung.* Entsteht, neben Kohlenwasserstoffen (C beim Erhitzen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit Natrium (MONTGOLFIE [5] 19, 158). Beim Destilliren von Colophonium (ARMSTRONG, *B.* 12, 1761). — Siedep.: 170° (cor.). Spec. Gew. = 0,8179 bei 0°; 0,8060 bei 17,5°. Löst sich i rauchender Schwefelsäure. Wird in der Kälte von rauchender Salpetersäure un nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht eine zähflüssige Ver $C_{10}H_{18}Br_2$, die nach Campher und Terpentin riecht, sich sehr wenig in Alkohol l zum Theil unzersetzt destillirt.

8. **Terpentetrahydrür** $C_{10}H_{20}$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{10}H_{18}$, beim l von Terpentinöl mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 200—25 THELOT, *J.* 1869, 332). — Siedep.: 170—175°. Wird von Schwefelsäure und Salpe in der Kälte nicht angegriffen; Brom wirkt nur langsam ein.

rdiamylenchlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. *Bildung.* Aus Diamylen und Chlor (BAUER, 393) — Siedep.: 240—250°; spec. Gew. = 1,1638 bei 0°. Geht beim Erhitzen holischem Kali, im Rohr, in $C_{10}H_{17}Cl$ über.

ylenbromid $C_{10}H_{20}.Br_2$. 1. Aus Petroleumdecylen und Brom (REBOUL, TRUCHOT, 48). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Brom-$C_{10}H_{19}Br$ (Siedep.: 215°) und HBr.
us Diamylen und Brom im Kältegemisch (BAUER, *J.* 1861, 661; *A.* 135, 344). flüchtiges Oel. Giebt mit alkoholischem Kali Rutylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 150°).

ndiamylenbromid $C_{10}H_{19}Br_3$. *Bildung.* Aus Diamylen und Brom (WALZ, 315). — Oel, zersetzt sich bei 100°.

bromdecan $C_{10}H_{18}Br_4$. 1. Decenylentetrabromid. *Bildung.* Aus Dece-$_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und Brom (REBOUL, TRUCHOT). — Nicht flüchtiges Oel.
Menthentetrabromid. *Bildung.* Aus Menthen $C_{10}H_{18}$ (aus Pfefferminz- und Brom (WRIGHT, *Bl.* 26, 86). — Oel, geht durch Destillation und durch Bemit Brom in Cymol $C_{10}H_{14}$ über.
$_{14}Br_6$ und $C_{10}H_{14}Br_2Cl$. Siehe Menthol $C_{10}H_{19}(OH)$.

ndecylen $C_{10}H_{19}Br$. *Bildung.* Aus Decylenbromid und alkoholischem Kali, TRUCHOT). — Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,109 bei 15°. Giebt beim Erhitzen holischem Kali auf 180° Decenylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und den Aether C_2H_5.

omdecylen $C_{10}H_{18}Br_2$ (Decenylenbromid). *Bildung.* Aus Decenylen und der Kälte (REBOUL, TRUCHOT). — Flüssig, verbindet sich beim Erwärmen mit $C_{10}H_{18}Br_4$.

ecylen $C_{11}H_{22}$.
ch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, Siedep.: 195,4° (cor.); spec. Gew. = 0,7909 bei 0°.
Erdöl von Burmah (WARREN, STORER). — Siedep.: 195,9° (cor.); spec. Gew. bei 0°.
überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG). — Siedep.: 193—195°.
Hendekatylbromid $C_{11}H_{23}Br$ (aus Rautenöl, S. 103). Bei der Destillation entsteht Hendekatylen $C_{11}H_{22}$, das bei 192—193° siedet (GIESECKE, *Z.* 1870,

ecylenchlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. Rautenöl liefert beim Behandeln mit PCl_5 das 0° siedende Chlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. Es zerfällt bei der Destillation in HCl und ndekatylen $C_{11}H_{21}Cl$ (Siedep.: 221—223°). Mit alkoholischem Kali auf 130° efert es $C_{11}H_{20}$ (Siedep.: 198—200°) (GIESECKE).

ecylen $C_{12}H_{24}$.
ch Destillation der Kalkseife **aus Fischthran** (WARREN, STORER). — Siedep.: r.); spec. Gew. = 0,8361 bei 0°.
Erdöle von Burmah (WARREN, STORER). — Siedep.: 208,3—214,6° (cor.).

ributylen $(CH_3)_2.C:C.(C[CH_3]_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isobutylen efelsäure (BUTLEROW, *B.* 6, 561); aus Isobutylen (oder Diisobutylen), Trimethyldür und Kalk bei 100° (LERMONTOW, *Ж.* 10, 238; *A.* 196, 119). Durch Schüttertiärem Butyljodür $(CH_3)_3.CJ$ mit Zinkoxyd, in der Kälte (DOBBIN, *Soc.* 37, *Darstellung.* Man leitet Isobutylen durch Kaliapparate, welche mit Schwefelsäure ncentrirter Schwefelsäure, 1 Thl. H_2O) gefüllt sind und kühlt die Säure mäßig ab. e Isotributylen scheidet sich ölförmig auf der Säure ab (BUTLEROW, *Ж.* 11, 198). — Siedep.: 177,5—178,5° (L.). Spec. Gew. = 0,774 bei 0°, = 0,746 bei 50° (B.). — 30° flüssig. Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff. t sich träge mit Haloïdsäuren. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt sofort Addid Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch treten e, Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$, Methyldibutylessigsäure $C_{11}H_{22}O_2$, indifferente $H_{20}O_2$? u. a.) und wenig Aceton $CO(CH_3)_2$ auf. Mit Kaliumpermanganatlösung n keine Methyldibutylessigsäure, sondern nur Essigsäure, Trimethylessigsäure und te Oele.

exylen. *Bildung.* Aus dem Hexylen (aus Methyldiäthylcarbinol, S. 329) und äure (2 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) im Kältegemisch (JAWEIN, *A.* 195, 261). — 195—199°; spec. Gew. = 0,809 bei 0°, = 0,798 (bei 19°).

5. **Dihexylen.** *Bildung.* Aus Dimethyläthyläthylen und Schwefelsäure (JAW. *A.* 195, 261). — Siedep.: 193—197°; spec. Gew. = 0,795 bei 0°, = 0,786 bei 19°.

12. Tridecylen $C_{13}H_{26}$.
Im Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 232). — Siedep.: 232,7° (c spec. Gew. = 0,8445 bei 0°.

13. Triamylen $C_{15}H_{30}$.
Bildung. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, *J.* 1861, 660). — Siedep.: 245—2 spec. Gew. = 0,8139. Riecht terpentinölähnlich. Verbindet sich bei — 17° mit B zu Triamylenbromid $C_{15}H_{30}Br_2$, das durch alkoholisches Kali in HBr und Benz $C_{15}H_{28}$ (Siedep.: 223—228°) zerfällt (BAUER, *A.* 137, 249; 147,254). Benylen verb sich mit Brom, und das resultirende Bromid $C_{15}H_{28}Br_2$ wird durch alkoholisches Ka HBr und $C_{15}H_{26}$ (Siedep.: 220°) gespalten.

14. Ceten $C_{16}H_{32}$.
1. Aus **Walrath.** *Bildung.* Durch Destillation von Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ mit I (DUMAS, PELIGOT), oder von Cetylchlorid (TÜTTSCHEW, *J.* 1860, 406). — Flüssig; Sied 274°; spec. Gew. = 0,7893 bei 15,2° gegen Wasser von 4° (MENDELEJEW, *J.* 1860 Verbindet sich mit Brom zu öligem Cetenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$, das durch alkoholis Kali in HBr und Bromceten $C_{16}H_{31}Br$ zersetzt wird. Bromceten mit Natriumalkol oder Aetzkalk destillirt giebt Cetylen $C_{16}H_{30}$ (Siedep.: 283—285°). Dieses nimmt d 2 Atome Brom auf, aber beim Behandeln von Cetylenbromid $C_{16}H_{30}Br_2$ mit alk lischem Kali tritt wieder Ceten $C_{16}H_{32}$ auf (CHYDENIUS, *A.* 143, 267).
Ceten verbindet sich mit SO_3 zu Sulfocetensäure $C_{16}H_{31}.(SO_3H)$, eine w ähnliche Masse, die bei 18° schmilzt und sich nicht in Wasser löst. Ihr Kalium $C_{16}H_{31}SO_3K$ krystallisirt in Blättchen, löst sich in 98—99 Thln. Wasser und schmilz 105—106° (LASARENKO, *B.* 7, 125).
2. Bei der Destillation von **Azelaïnsäure** mit Baryt, neben Heptan SCHORLEM *A.* 136, 265). — Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 41— Siedep.: 283—285°. Verbindet sich mit Brom zu $C_{16}H_{32}Br_2$.

15. Hexapropylen $C_{18}H_{36}$ (?).
Bildung. Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, Siedep.: 330—340°.

16. Tetramylen $C_{20}H_{40}$.
Bildung. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, *J.* 1861, 660). — Siedep.: 390— spec. Gew. = 0,8710 bei 0°.
Eikosylenchlorid u. s. w. $C_{20}H_{38}Cl_2$, $C_{20}H_{39}Cl$, $C_{20}H_{38}Br_2$ (siehe Eikosylen C

17. Ceroten $C_{27}H_{54}$.
1. Aus **Wachs.** *Bildung.* Durch Destillation von chinesischem Wachs, neben Ce säure (BRODIE, *A.* 67, 210). — Paraffinartige Masse; Schmelzp.: 57—58°. Giebt mit $C_{27}H_{35}Cl_{19}$, $C_{27}H_{33}Cl_{21}$.
2. Im **Wiesenheu** (KÖNIG, KIESOW, *B.* 6, 500). — Krystalle; Schmelzp.: 65—66° vielleicht $C_{20}H_{42}$.

18. Melen $C_{30}H_{60}$.
Bildung. Durch Destillation von Bienenwachs (palmitinsaurem Myricin) (ETT *A.* 2, 255; BRODIE, *A.* 71, 156.) — Krystalle; Schmelzp.: 62°. 100 Thle. absoluten hols lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,13 Thl. und beim Sieden 3,6 Thle. Melen

Schweres Weinöl. Bei der Darstellung von Aether, aus Alkohol und Sch säure, geht zuletzt ein bei hoher Temperatur siedendes Oel über. Dasselbe Oel en bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Calcium und bei der Einwirkung von auf Aether. Es ist ein Gemenge von Schwefelsäureäthyläther (CLAESSON, *J. pr.* [259) mit Alkylenen. Wird es mit Wasser geschüttelt, so geht der Schwefelsäure in Lösung, und es bleiben flüssige Alkylene zurück. Durch Abkühlen werden d säulenförmige Krystalle $C_nH_{2n}(C_{16}H_{32}?)$ abgeschieden, die bei 110° schmelzen un 260° sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das von den Kry abfiltrirte Oel ist auch C_nH_{2n}, es siedet bei 280° und wird bei — 35° fest. Spec. = 0,921 (SERULLAS, *A. ch.* [2] 39, 152; *Berz. Jahresber.* 9, 252).

II. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

[illegible]n Chloriden (Bromiden, Jodiden) der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} wird durch über-[illegible]ges alkoholisches Kali sämmtliches Haloïd in Form von Haloïdwasserstoffsäure [illegible]n. Am geeignetsten zu dieser Reaktion sind die Bromide $C_nH_{2n}Br_2$ [illegible] C_nH_{2n-2} [illegible] Br. Das austretende Bromatom entzieht den benachbarten Kohlenstoffatomen [illegible]stoff und es tritt dadurch eine innigere Bindung der C-Atome ein. Diese Bindung [illegible]ine ein- und dreifache, oder eine zwei- und zweifache sein. C_3H_4 = CH_3. [illegible] oder [illegible] $CH_2:C:CH_2$. Es entstehen demnach zwei Reihen von Kohlenwasser-[illegible] C_nH_{2n-2}, die sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Lösungen von [illegible]xyd oder Kupferchlorür von einander unterscheiden. Nur die Kohlenwasserstoffe [illegible]fach gebundenem Kohlenstoff bewirken in jenen Lösungen Niederschläge von [illegible]Ag oder $(C_nH_{2n-3})Cu$. Mineralsäuren (HCl u. a.) scheiden aus diesen Nieder-[illegible]n wieder die Kohlenwasserstoffe ab. $C_nH_{2n-3}Ag + HCl = C_nH_{2n-2} + AgCl$. [illegible]ohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} entstehen ferner bei der Elektrolyse der ungesättigten [illegible]sischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. $C_nH_{2n-4}O_4$ [illegible] $H_2 + 2CO_2 + C_{n-2}H_{2n-6}$. Die Kohlen-[illegible]stoffe C_nH_{2n-2} verbinden sich direkt mit 2 oder 4 Atomen eines Haloïds, mit 1 [illegible] Mol. HCl, HBr, HJ, HClO u. s. w. Lagern sich 2 Mol. Haloïdsäure an C_nH_{2n-2}, [illegible] gehen beide Haloïdatome an dasselbe Kohlenstoffatom $CH \vdots CH + 2HJ = CH_2:$ [illegible] HJ [illegible] $CH_3.CHJ_2$.

[illegible]tylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$.

[illegible] Beim Durchleiten von Aethylen oder der Dämpfe von Weingeist, Holz-[illegible] Aether u. s. w. durch eine glühende Röhre; daher auch im Leuchtgase (0,06 %). [illegible] Einwirkung des Induktionsfunkens auf Sumpfgas, Aethylen, oder ein Gemenge [illegible] und Wasserstoff (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 67, 52). Bei der unvollständigen Ver-[illegible] der Dämpfe von Aether, Amylen u. s. w. (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 415) oder [illegible]chtgas im Innern eines BUNSEN'schen Brenners (RIETH, *Z.* 1867, 596). Beim [illegible] von Wasserstoff zwischen Kohlenspitzen, welche durch den galvanischen [illegible] zum Glühen gebracht sind (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 13, 143). Aus Kohlenstoff-[illegible] C_2Ca (durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel gebildet) und Wasser [illegible], *A.* 124, 220). Beim Ueberleiten von Chloroformdampf über rothglühendes [illegible] (BERTHELOT), oder aus $CHCl_3$ und Kaliumamalgam (KLETZINSKY), oder $CHCl_3$ [illegible] (FITTIG, *Z.* 1865, 127). — Bei der Elektrolyse von Fumar- oder Malein-[illegible] H_2O (KEKULÉ). — *Darstellung.* Durch Verbrennen von Leuchtgas nach RIETH [illegible] BERTHELOT, *A. ch.* [5] 10, 365). — Man leitet die Dämpfe von Aethylen-[illegible] glühenden Natronkalk (WILDE, *B.* 7, 352). — Man lässt Aethylenbromid in [illegible] entirtes, alkoholisches Kali tropfen und leitet die Dämpfe [illegible] [illegible] C_2H_3Br zu entfernen, nochmals durch kochendes alkoholisches Kali (SABANEJEW, [illegible]). Die letzten Reste an Bromäthylen entfernt man durch Ueberleiten des Ace-[illegible] erhitzten Natronkalk (ZEISEL, *A.* 191, 368), oder man leitet das rohe Ace-[illegible] ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Der rothe Niederschlag wird mit Wasser [illegible] noch feucht mit conc. HCl gekocht. Dem Acetylen ist aber dann etwas C_2H_3Cl [illegible].

[illegible] riechendes Gas; spec. Gew. = 0,91. Verflüssigt sich bei + 1° und [illegible], bei 10° und 63 Atmosph., bei 2° und 103 Atmosph. Druck (CAILLETET, [illegible]). Dampfspannungen des flüssigen Acetylens: bei [illegible] 21,53 Atmosph., bei 0° [illegible] Atmosph., bei [illegible] 103 Atmosph. Spec. Gew. des flüssigen Acetylens [illegible] bei [illegible] 0,451 bei 0°; [illegible] 0,420 bei 16,4°; [illegible] bei 35,8° (ANSDELL, [illegible]). [illegible] leuchtender, stark russender Flamme. Löslich bei 18° [illegible] Vo-[illegible] Wasser. [illegible] Alkohol und Eisessig lösen bei [illegible] das [illegible] Volumen [illegible]. Beim Erhitzen des Acetylens in Röhren, bis zum [illegible] des Glases, entstehen Benzol C_6H_6, Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$, Reten [illegible]. Von alkalischem $KMnO_4$ wird Acetylen zu Oxalsäure, von verdünnter CrO_3 [illegible] zu Essigsäure oxydirt. Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und [illegible] entsteht Aethylen. Ein Gemenge von C_2H_2 und H mit Platinschwarz in [illegible] liefert Aethan (WILDE). Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in [illegible] und Wasserstoff (BERTHELOT). Daneben entsteht ein flüssiges und ein [illegible] Polyacetylen. Das Letztere ist hornartig und unlöslich in den gewöhnlichen [illegible] (THÉNARD, *J.* 1874, 339). Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen [illegible] Induktionsfunken in Blausäure über. $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$ (BERTHELOT). [illegible] wird von conc. H_2SO_4 sehr langsam absorbirt, wahrscheinlich unter Bildung

einer Sulfosäure (ZEISEL, *A.* 191, 372). Destillirt man die Lösung mit Wasser, stehen Aldehyd und Crotonaldehyd (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637 und *Ж.* $CH:CH + H_2O = CH_2:CH(OH) = CH_3.CHO$. — Spektrum des Acetylens THELOT, RICHARD, *J.* 1869, 182; CIAMICIAN, *M.* 1, 638.

Verbindungen mit Metalloxyden. C_2HK und C_2HNa entstehen beim von K oder Na in Acetylen. Sie werden von Wasser heftig zersetzt. — C_2HCuCl u. s. BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 385. — $C_2H.HgJ.HgO$. *Bildung.* Beim Einleiten von C_2H_2 Lösung von HgJ_2 in KJ und KHO. — Heller, schwach explodirender Niederschlag. En mit HCl Acetylen (BASSETT, *Z.* 1869, 314). — $C_2H_2.Cu_2O$ (BLOCHMANN, *A.* 173, 17 rothbraune Niederschlag, welcher beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lös Cu_2Cl_2 niederfällt, ist unlöslich in Wasser. Im trocknen Zustande explodirt er heftig b (Daher eignen sich Kupferröhren nicht zu Leuchtgasleitungen). Mit conc. HCl zerf Acetylenkupfer in C_2H_2, und Cu_2Cl_2 neben wenig $C_2H_2.2HCl$ (Aethylidenchlorid). — C (BLOCHMANN). Entsteht beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von — Gelblicher, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit HCl Acetylen.

Mit Chlor. Acetylen und Chlor verbinden sich nicht im Dunkeln. Im Tageslicht tritt Verpuffung ein. Schwach erwärmtes Antimonchlorid $SbCl_5$ a Acetylen unter Bildung von $C_2H_2.SbCl_5$. Die Verbindung krystallisirt in Blättch zerfällt beim Destilliren in $SbCl_3$ und $C_2H_2.Cl_2 = CHCl:CHCl$, (siehe S. 309) (B LOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 252). Erhitzt man die Verbindung mit übersch $SbCl_5$, so entsteht das symmetrische $C_2H_2Cl_4 = CHCl_2.CHCl_2$ (S. 309).

Mit Brom. Beim Einleiten von C_2H_2 in unter Wasser befindliches Brom man $C_2H_2Br_4$ (S. 310) und festes, nicht flüchtiges $(C_2HBr_3)_x$. Brom zu einer von C_2H_2 in absolutem Alkohol gefügt, erzeugt zunächst $C_2H_2Br_2$ (S. 312) (SABA — Acetylensilber und Brom (S. 312).

Mit Jod. Bei der Einwirkung von Acetylen auf ein Gemenge von Jod un lutem Alkohol entsteht festes und flüssiges Dijodid $C_2H_2J_2$ (S. 314) (SABANEJ BERTHELOT, *A.* 132, 122).

Verbindungen mit Haloïdsäuren. $C_2H_2.2HCl$ = Chloräthyliden (S. 1 steht aus Acetylenkupfer und conc. HCl, in kleiner Menge. — $C_2H_2.HBr$ = äthylen (S. 311). Acetylen verbindet sich bei 100° mit conc. Bromwasserstoffsäure z äthylen (BERTHELOT, REBOUL). — Acetylen wird bei gewöhnlicher Temperat langsam von conc. HJ absorbirt. Es entsteht zunächst Jodäthylen C_2H_3J = C (S. 314) (SEMENOW, *Z.* 1865, 725), und dann Aethylidenjodid $CH_3.CHJ_2$ = C (S. 113) (BERTHELOT, *A.* 132, 122).

Gechlortes Acetylen $CCl:CH$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Dichlorak $CCl_2:CH(CO_2H)$ mit Baryt. $C_3H_2Cl_2O_2 = C_2HCl + HCl + CO_2$ (WALLACH, *A.* — Selbstentzündliches Gas. Verbindet sich direkt mit 4 At. Brom (S. 313). Er ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelbrothen, in ammoniakalischer lösung einen weifsen Niederschlag. Beide Niederschläge explodiren beim Er äufserst heftig.

Gebromtes Acetylen $C_2HBr = CH:CBr$. *Bildung.* Aus gebromtem A bromid $C_2H_3Br_3$ — resp. Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ — und alkoholischem Kali (SA *A.* 119, 183; REBOUL, *A.* 124, 267), neben Acetylen (REBOUL, *A.* 125, 81). Ein Bromacetylen entsteht aus unsymmetrischem $C_2H_2Br_4$ (S. 310) und alkoholische (REBOUL). — Gas, bis jetzt nicht acetylenfrei erhalten. Entzündet sich an der L brennt mit purpurfarbener, stark rufsender Flamme. Verpufft beim Mischen mi stoff. Wird bei 3 Atmosphären Druck flüssig. In Wasser ziemlich löslich. Dibrom $CH_2:CBr_2$ löst bei 15° das 50—60fache Volumen. Verbindet sich mit Brom zu In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt es einen Niedersch Acetylenkupfer. $C_2HBr + 2Cu_2O + H_2O = C_2H_2.Cu_2O + 2CuO + HBr$.

2. Allylen C_3H_4.

1. **Unsymmetrisches (Methyacetylen)** $CH_3.C:CH$. *Bildung.* Aus Prop mid $C_3H_6.Br_2$ (MARKOWNIKOW, *A.* 118, 332), Brompropylen C_3H_5Br (SAWIT 119, 186) oder β-C_3H_5Cl (S. 318) (FRIEDEL, *A.* 134, 262) und alkoholischem Ka zweifach gechlortem Chloracetol $C_3H_4Cl_4$ (S. 317), und aus α-Tetrachlorglycid (S. 317) (neben Propylen) und Natrium. Bei der Elektrolyse von citrakon- od konsaurem Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). — *Darstellung.* Aus Propyl und alkoholischem Kali, wie Acetylen. — Unangenehm riechendes Gas; brennt mi stark rufsender Flamme. 1 Vol. Aether löst bei 16° 30 Vol. und bei 1° 100 Vol. (LAGERMARK, *Ж.* 12, 288). Wird von $KMnO_4$ in der Kälte zu Ameisen-, O

re oxydirt (BERTHELOT, A. Spl. 5, 97); von wässriger CrO_3 zu Propionsäure LOT, A. Spl. 8, 47). Fällt die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeisiggelb eben solche Silberlösung weiſs.

len wird von conc. H_2SO_4 leicht absorbirt. Destillirt man die Lösung mit Wasser, hen Aceton, Mesitylen und Allylensulfonsäure $C_3H_3.SO_3H$ (SCHROHE, B. 1 367). Die letztere giebt ein krystallisirtes, sehr leicht lösliches Baryumsalz, Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Dieselbe Säure scheint HLASIWETZ 487) bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aceton erhalten zu

bindungen mit Metallen (BERTHELOT, A. ch. [4] 9, 395). Allylennatrium Darstellung. Man übergieſst in einer Röhre Natrium mit Aether, leitet durch den emisch abgekühlten Aether Allylen und lässt die zugeschmolzene Röhre 8 Tage lang nlicher Temperatur stehen. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Propan. $5C_3H_4 + 4Na$ $Na + C_3H_8$ (LAGERMARK, Ж. 12, 288). — Farbloses Krystallpulver. Verharzt an zuweilen unter Entzündung. Wird von Wasser in Allylen und NaOH zerlegt. heftig CO_2 und bildet tetrolsaures Natrium $C_4H_3O_2.Na$. — Allylenkupfer u, (?). Verglimmt beim Erhitzen. Entwickelt mit HCl Allylen. Löslich in einem von NH_3 und NH_4Cl; daher absorbirt in HCl gelöstes und mit NH_3 übersät- pferchlorür Allylen, ohne einen Niederschlag zu bilden. — Allylensilber C_3H_3Ag ANN, A. 135, 268) bildet mikroskopische Nadeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, 150°.

Brom: $C_3H_4.Br_2$ (S. 321) und $C_3H_4.Br_4$ (S. 320); $C_3H_4.Cl_2Br_2$ (S. 322).

Jod: $C_3H_4.J_2$ (S. 322).

bindungen mit Haloïdsäuren $C_3H_4.2HCl$. Acetylen verbindet sich in der ngsam mit rauchender HCl zu Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (S. 310) (REBOUL). — Br. Allylen wird von rauchender HBr in der Kälte leicht absorbirt. Es ent- omacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ (S. 319) und wenig β-Brompropylen $CH_3.CBr:CH_2$ (REBOUL). — $C_3H_4.2HJ = CH_3.CJ_2.CH_3$ Jodacetol (S. 322). Bildet sich, unter ntwickelung, beim Eingieſsen von concentrirter HJ in mit Allylen gefällte Kolben EIM).

pargylchlorid (Chlorallylen) $C_3H_3Cl = CH_2Cl.C:CH$. (s. Propargylalkohol

pargylbromid $C_3H_3Br = CH_2Br.C:CH$.

pargyljodid $C_3H_3J = CH_2J.C:CH$.

allylen C_3H_3J LIEBERMANN, A. 135, 270). Bildung. Beim Schütteln von lber mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. — Stechend riechendes Oel; 98°; spec. Gew. = 1,7. In Alkohol fast nicht löslich. Entwickelt mit Zink und Allylen. Nimmt sehr langsam 2 Atome Jod auf und ist daher vielleicht β-Jod-

ametrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$. Bildung. Aus β-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Natrium (HARTENSTEIN, J. pr. [2] 7, 310); bei der Elektrolyse von itakon- Kalium (AARLAND, J. pr. [2] 6, 256). — Gas bewirkt in ammoniakalischen der Kupferoxydullösungen keinen Niederschlag. Verbindet sich mit Brom zu (S. 320).

nwasserstoffe C_4H_6. **Butin.** 4 isomere Formen möglich.

hylacetylen $CH_3.CH_2.C:CH$. Bildung. Aus $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Methyl- n und PCl_5) und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, B. 8, 412). — Siedep.: 18°. ammoniakalischer Silberlösung einen weiſsen, in einer ammoniakalischen Cu_2Cl_2- einen gelben Niederschlag. Giebt mit Brom ein krystallisirtes Tetrabromid . — Leitet man ein Gemenge von Acetylen und Aethylen durch ein dunkel- ndes Porzellanrohr, so entsteht ein Butin C_4H_6, das seiner Abstammung nach, ylacetylen gehalten wird (BERTHELOT, A. ch. [4] 9, 466). Es liefert mit Brom deln oder Tafeln krystallisirendes Bromid $C_4H_6.Br_4$, das bei 113—115° schmilzt , Bl. 20, 72; A. ch. [5] 17, 17).

tin $CH_2:CH.CH:CH_2$. Bildung. Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl e rothglühende Röhre (CAVENTOU, A. 127, 93). — Findet sich im comprimirten (CAVENTOU, B. 6, 70); bildet sich beim Kochen von Erythrit mit 5 Thln. rter Ameisensäure (HENNINGER, B. 6, 70). Fällt nicht eine ammoniakalische lorürlösung (CAVENTOU, A. 127, 348).

achlorid $C_4H_6.Cl_4$. Bildung. Aus Butin und Chlor; beim Behandeln von mit PCl_5 (HENNINGER, Bl. 34, 195). — Prismen. Schmelzp.: 73°.

Tetrabromid $C_4H_6.Br_4$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 116° (CA HENNINGER, *B.* 6, 70).

Da dieses Butin aus comprimirtem Leuchtgase abgeschieden ist, so sollte es i sein mit dem Butin im Benzolvorlauf. Doch beobachtete HELBING (*A.* 172, 291) aus letzterem bereiteten Tetrabromid den Schmelzp.: 99°.

3. **Crotonylen** (Dimethylacetylen?) $CH_3.C:C.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus Butylenbromid und alkoholischem Kali (CAVENTOU, *A.* 127, 347). — Stark r Flüssigkeit; Siedep.: 18°. Verbindet sich mit Brom zu $C_4H_6.Br_2$ (Siedep.: 14 und zu krystallisirtem $C_4H_6.Br_4$. — Nach PFANNKUCH (*J. pr.* [2] 6, 110) ent methylacetylen (Divinyl) bei der Destillation von Baryumacetat mit Schwefel (CH$_3$ + S = $CH_3.C_2.CH_3$ + $BaSO_4$. — Siedep.: 20°.

4. **Kautschin** C_4H_6. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kautsch CHARDAT, *A.* 27, 33). — Siedep.: 14,5°. Bildet bei —18° Nadeln, die bei —10° sc Spec. Gew. = 0,65 bei — 2°.

Unbekannt sind die **Butine** $CH_3.CH:C:CH_2$ und $CH_2:CH.CH:CH_2$.

Perchlormesol C_4Cl_6. *Bildung.* Beim Erhitzen von secundärem Hexylj überschüssigem JCl_3 auf 100—120° und dann auf 240°, neben CCl_4, C_2Cl_6 (KR 10, 803). — Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Prismen. Schmelzp.: 39°. Siedet theils unzersetzt bei 283—284° (bei 733 mm).

4. Pentine C_5H_8.

8 isomere Formen möglich: 3 mit dreifach- und 5 mit doppelt-gebundenen stoffatomen.

1. **Propylacetylen** $CH_3.CH_2.CH_2.C:CH$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.CCl_2.CH$ dukt der Einwirkung von PCl_5 auf Methylpropylketon $C_3H_7.CO.CH_3$) und alkol Kali bei 120° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124). — Siedep.: 48—49°. Fällt ammoni Silberlösung weifs und Kupferchlorürlösung gelb. Giebt mit Brom flüssige $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: 190°) und $C_5H_8Br_4$ (Siedep.: 275°) (S. 328) (BRUYLANTS, *B.* 8

2. **Isopropylacetylen** $(CH_3)_2.CH.C:CH$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd d handeln mit PCl_5 oder PCl_3Br_2 und Zerlegen des gebildeten Chlorids $(CH_3)_2.CHCl_2$ [oder Bromids $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr_2$] mit alkoholischem Kali im Rohr LANTS, *B.* 8, 413 und 406). — Aus Isopropyläthylenbromid $(CH_3)_2.CH.CHBr.CH$ alkoholischem Kali (ELTEKOW, *B.* 10, 707; *Ж.* 9, 222 und 224; FLAWITZKY, *Ж.* 10, 342). — Flüssig; Siedep.: 28—29° bei 751 mm; spec. Gew. = 0,6854 bei 0° Wird vom Chromsäuregemisch im Rohr zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersä dirt. Geht beim Schütteln mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) in Methyli keton über. Fällt die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür gelb und vo nitrat weifs. Der Silberniederschlag $Ag.C_5H_7$ löst sich etwas in ammonia Silberlösung und in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen Prismen.

$Na.C_5H_7$. Natrium verbindet sich direkt mit Isopropylacetylen, ohne Wass entbinden, unter Bildung von $Na.C_5H_7$ und NaC_5H_9. CO_2 wirkt heftig auf das und liefert die Salze $Na.C_6H_7O_2$ und $Na.C_6H_9O_2$ (ELTEKOW, LAGERMARK, *Ж.*

Jodisopropylacetylen $C_5H_7J = (CH_3)_2.CH.C:CJ$. *Bildung.* Aus Isop tylensilber und einer Lösung von Jod in KJ (ELTEKOW, *Ж.* 9, 225). — Siedep.: 140°. Giebt beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wieder Isopropylacety

Isopropylacetylen verbindet sich mit Brom zu $C_5H_8.Br_2$ (Siedep.: 175°) und (Siedep.: 275°) (BRUYLANTS, B. 8, 407).

3. **Valerylen** $(CH_3)_2.C:C:CH_2$ und $CH_3.C:C.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Aus (rohem Amylenbromid und alkoholischem Kali bei 160° (REBOUL, *A.* 131, 238). — Durch lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 44—46° (R.); 41—42°; spec. Gew. = bei 0°; = 0,6874 bei 17° (BUFF, *A. Spl.* 4, 145). Fällt nicht ammoniakalische chlorürlösung. Wandelt sich beim Erhitzen auf 250—260° um in ein Terpe (Siedep.: 180°) und andere höher siedende, flüssige und harzige, Condensations (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24). Vitriolöl wirkt energisch ein; versetzt man das mit Wasser, so scheidet sich eine Oelschicht ab, gebildet aus Divalerylen $C_{10}H_{16}.H_2O$, Trivalerylen $C_{15}H_{24}$ und Polymere $(C_5H_8)_x$ (REBOUL, *A.* 143, Durch Schütteln von rohem Fuselölamylen mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 V bei 0° erhielt ELTEKOW (*Ж.* 9, 378) zwei unlösliche Amylene, die er in Amyle überführte. Die Bromide gaben beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 1 Valerylene, von denen das in kleinerer Menge gebildete $[(CH_3)_2CH.C:CH]$ siedete und ammoniakalische Silberlösung fällte. Das Hauptprodukt bestand au

siedendem Valerylen $CH_3.C : C.C_2H_5$ und lieferte bei der Oxydation mit Chromisch, im Rohr, Essigsäure und Propionsäure.

bindungen des Valerylens aus (rohem) Fuselölamylen (S. 328) $C_5H_8.Br_2$ 166—175°). Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in C_5H_7Br, Va-$_5H_6$ und Valerylen (REBOUL, A. 135, 372). — $C_5H_8.Br_4$; flüssig, nicht unzersetzt — $C_5H_8.HCl$ (Siedep.: 100°), $C_5H_8.2HCl$ (Siedep.: 150—152° (S. 327). — $C_5H_8.HBr$ 115°), $C_5H_8.2HBr$ (Siedep.: 180°), $C_5H_8.HJ$ (Siedep.: 140—142°) (S. 328).

bromtes Valerylen $C_5H_7.Br$. *Bildung.* Aus Valerylendibromid und alkoho- Kali (REBOUL, A. 135, 372). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt bei 125—130°. st sich mit Brom zu $C_5H_7Br_3$ und $C_5H_7Br_5$. Giebt mit ammoniakalischem lorür einen gelben Niederschlag von Valylenkupfer $(C_5H_5)_2Cu_2$. — $2C_5H_7Br +$ = $(C_5H_5)_2Cu_2 + Cu_2Br_2 + 2H_2O$.

tine unbekannter Constitution. 1. *Bildung.* Durch Compression des **gases**, welches durch trockne Destillation von Harz und fettem Oel gewonnen (UERBE, J. pr. 18, 165). — Siedep.: 50°; spec. Gew. = 0,709 bei 14°.

Kohlenwasserstoff C_5H_8. *Bildung.* Bei der Destillation von Colophonium, ist der „Harzessenz" enthalten (TILDEN, B. 13, 1605). — Flüssig. Siedep.: 103—104°. rch Vitriolöl leicht polymerisirt. Es entsteht hierbei ein bei 245—247° siedender asserstoff $(C_5H_8)_x$, der sich im Vitriolöl, beim Erhitzen, mit fast schwarzer Farbe Lösung nimmt auf Zusatz von Alkohol eine grüne Farbe an und lässt bald einen Niederschlag fallen.

sopren. *Bildung.* Durch trockne Destillation von Kautschuk oder Guttapercha MS, J. 1860, 495). — Siedep.: 37—38°; spec. Gew. = 0,6823 bei 20°. Wandelt Erhitzen auf 280° in Diisopren um (BOUCHARDAT, Bl. 24, 112).

sopren $C_{10}H_{16}$. Flüssig; riecht nach Citronen. Siedep.: 176—181°; spec. Gew. bei 0°; = 0,853 bei 21°. Absorbirt lebhaft Sauerstoff an der Luft. Inaktiv.

$_{16}$.HCl. Flüssig. Siedep.: 145° bei 140 mm. — $C_{10}H_{16}.2HCl$. Wird neben dem ochlorid erhalten durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Diisopren. Isomorph mit Terpendihydrochlorid und wahrscheinlich damit identisch. Schmelzp.: dep.: 175—180° bei 150 mm.

Isopren steht augenscheinlich zum Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ (= $2C_5H_8$) in naher Be-

e C_6H_{10}.

llyl $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Jodallyl C_3H_5J und Natrium LOT, LUCA, A. 100, 361); bei der trocknen Destillation des Quecksilberallyljodids J (LINNEMANN, A. 140, 380). $2Hg(C_3H_5).J = C_6H_{10} + HgJ_2 + Hg$. — *Darstel-*ch LINNEMANN oder durch Destillation von $Hg(C_3H_5)J$ mit Cyankaliumlösung. $2C_3H_5HgJ = C_6H_{10} + Hg(CN)_2 + 2KJ + Hg$ (OPPENHEIM, B. 4, 672). — Man übergießt fein s Zinnnatrium (2 Thle. Sn und 1 Thl. Na) in kleinen Antheilen mit Jodallyl, erhitzt aligter Reaktion im Oelbade und rektificirt über Natrium (WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 129). odallyl und Zink, unter Zusatz von wenig Ameisenester (SOROKIN, Ж. 10, 398). — ig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58—59,5°; spec. Gew. = 0,6872 bei 17° (BUFF, , 146). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure. entsteht aber nicht bei der Oxydation durch verd. HNO_3 (SOROKIN). Mit neu-Kaliumpermanganat entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure, neben etwas Essig-it angesäuertem Kaliumpermanganat wird nur Bernsteinsäure, neben etwas Essig-bildet (SOROKIN, Ж. 11, 377). — Conc. H_2SO_4 wirkt sehr heftig auf Diallyl ein. t man dasselbe mit dem gleichen Volumen Paraffinöl (Siedep.: 55—60°) und giebt efelsäure allmählich zu, so scheidet sich ein Oel ab, bestehend aus Hexylen-$H_{12}O$ (Siedep.: 93°) und polymerem Diallyl $(C_6H_{10})_x$: Siedep.: 205—215°; °: 275—285° (JEKYLL, Z. 1871, 36).

abromid $C_6H_{10}.Br_4$. Krystalle; Schmelzp.: 63° (S. 330).

ajodid $C_6H_{10}.J$. Krystalle (S. 331).

anitrit $C_6H_{10}(NO_2)_4$. *Darstellung.* In eine durch Eis und Kochsalz abgekühlte Lösung von Diallyl wird NO_2 eingetragen (HENRY, B. 2, 279). — Krystalle.

rochlorid $C_6H_{10}.HCl$ (Siedep.: 130—140°); — $C_6H_{10}.2HCl$ (Siedep.: 170—180°)

rojodid $C_6H_{10}.HJ$. (Siedep.: 165°); — $C_6H_{10}.2HJ$ (nicht unzersetzt flüchtig.

ochlorid $C_6H_{10}(ClHO)_2$ (HENRY; siehe Hexylenglykol).

Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$. *Bildung*. Diallyltetrabromid wird mit festem destillirt (HENRY, *J. pr.* [2] 8, 57). — Flüssig; Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,(18°). Giebt mit Aetzkali Dipropargyl C_6H_6. Verbindet sich mit Brom zu (Schmelzp.: 76—77°; S. 331).

Dipropargyltetrabromid $C_6H_6.Br_4$. Siehe Dipropargyl.

2. **Hexoylen** $CH_3.(CH_2)_3.C \vdots CH$ (?). *Bildung*. Aus Hexylenbromid und alkoh Kali bei 140—160°. (Das Hexylen war aus Petroleumhexan dargestellt. CAVEN 135, 126). — Siedep.: 80—85° (76—80° REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 246); sp = 0,71 bei 13°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_2$ und $C_6H_{10}Br_4$.

3. Aus **Mannithexylen** $CH_3.C \vdots C.(CH_2)_2.CH_3$ (?). *Bildung*. Aus $C_6H_{11}Br$ u holischem Kali bei 160—170° (HECHT, *B.* 11, 1050). — Siedep.: 80—83°; sp = 0,7494 bei 0°, = 0,7377 bei 13° (gegen Wasser von 0°). Verändert sich be bewahren. Fällt nicht eine ammoniakalische Silberoxyd- oder Kupferoxydullösu bindet sich heftig mit Brom zu $C_6H_{10}Br_2$, während ein Tetrabromür $C_6H_{10}Br_4$ n sam entsteht. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbu oxydirt.

4. Im **Benzol** (leichten Theeröl), das durch Destillation von Bogheadkohle bei Temperatur gewonnen wird (SCHORLEMMER, *A.* 139, 250). — Siedet gegen 80°; g Brom $C_6H_{10}Br_4$ (Schmelp.: 112°; S. 331).

5. $(CH_3)_2.C:CH.CH:CH_2$ (?). *Bildung*. Aus **Dimethylallylcarbinolchlorid** und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *A.* 185, 157). — Siedep.: 80°; verbindet sich m zu öligem $C_6H_{10}Br_4$.

6. Aus **Dimethylallylcarbinol** $(C_3H_5).C(CH_3)_2.OH$ und schwacher Schwefels entstehen C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$ (SAYTZEW, NIKOLSKY, *B.* 11, 2152).

7. Durch Compression des **Leuchtgases**, welches bei der Destillation von B etwas fettem Oel erhalten wird, lässt sich ein Hexin abscheiden, das bei 65—7(Spec. Gew. = 0,7524 (COUERBE).

Chlorhexin C_6H_9Cl. *Bildung*. Durch Destillation von $C_6H_{10}Cl_2$ (aus Me und PCl_5;) über Kalk. — Siedep.: 130°.

Chlordiallyl C_6H_9Cl. Entsteht, neben $C_6H_{10}Cl_2$, bei der Einwirkung von Allylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$ (HENRY, *J.* 1878, 379). — Flüssig; Siedep.: 12 Gew. = 0,9197 bei 18,2°. Wird von Schwefelsäure zersetzt. Geht beim Erhi alkoholischem Kali auf 100° in Diallylen C_6H_8 über. Verbindet sich mit $C_6H_9ClBr_4$.

Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. *Bildung*. Aus Mannit $C_6H_8(OH)_6$ (s. Dulcit und PCl_5.

6. Heptine C_7H_{12}.

1. **Oenanthyliden** $CH_3.(CH_2)_4.C \vdots CH$. *Bildung*. Aus Oenanthylidenchlorid (S. 332) und alkoholischem Kali bei 150° (LIMPRICHT). — Siedep.: 106—108° (*A.* 142, 294). Giebt mit Brom flüssige Verbindungen $C_7H_{12}Br_2$ und $C_7H_{12}.Br$ die ammoniakalische Silberlösung weiſs und die Cu_2Cl_2-Lösung gelb (BRUYLANT 409).

2. **Tetramethylallylen** $(CH_3)_2.C:C:C(CH_3)_2$. *Bildung*. Aus $C_7H_{14}Cl_2$ (Isobut PCl_5; S. 332) und alkoholischem Kali (HENRY, *B.* 8, 400). — Siedep.: 70°. Fi die ammoniakalische Ag_2O- oder Cu_2O-Lösung.

Polyheptin $(C_7H_{12})_x$. *Bildung*. Beim Behandeln von Butyron (C_3H_7) P_2O_5 (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442). — Siedep.: 200—250°.

$C_7H_{11}Cl$. Siehe Diallylcarbinol $C_7H_{11}(OH)$.

7. Octine C_8H_{14}.

1. **Capryliden** $CH_3(CH_2)_4.C \vdots C.CH_3$ (?). *Bildung*. Aus Caprylenbromid (mit aus Methylhexylcarbinol bereitet) und alkoholischem Kali bei 130° (RUBIEN, *A.* Siedep.: 133—134°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_8H_{14}Br_4$. Letzteres anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali das bei 203—205° siedende Bromid

2. **Conylen**. Aus Azoconydrin $C_8H_{16}N_2O$ (s. Coniin) und P_2O_5 (WERTHEIM 170). — Siedep.; 126° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,76076 bei 15°. Verbindet alkoholischer Lösung, mit Brom zu $C_8H_{14}Br_2$ (S. 333).

3. **Tetrahydroisoxylol.** Siehe Xylol C_8H_{10}.

8. Nonine C_9H_{16}.

1. **Campholen.** *Bildung.* Aus Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und P_2O_5 (DELALANDE, *A.* 38, 340); bei der Destillation von campholsaurem Kalium mit Natronkalk (KACHLER, *A.* 162, 266). — Siedep.: 135—137°.

2. **Aus Campher.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° (WEYL, *B.* 1, 96). — Siedep.: 135—140°. Nimmt direkt Brom auf.

9. Decine $C_{10}H_{18}$.

1. **Decenylen.** Aus (Petroleum-) Decylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). Siedep.: 165°. Die Verbindungen $C_{10}H_{18}.Br_2$ und $C_{10}H_{18}Br_4$ (? 135) sind flüssig.

2. **Rutylen.** *Bildung.* Aus Diamylenbromid $C_{10}H_{20}.Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, *A.* 135, 344). Siedep.: 150°. Sein Bromid $C_{10}H_{18}.Br_2$ zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

3. **Sebacin.** *Bildung.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Calcium (PETERSEN, *A.* 103, 184). Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen. Schmelzp.: 55°; Siedep.: über 300°.

4. **Aus Allyldipropylcarbinol** und schwacher H_2SO_4 (SAYTZEW, NIKOLSKY, *B.* 11, 22).

5. **Camphin** (?). *Bildung.* Bei der Destillation gleicher Theile Campher und Jod (CLAUS, *J. pr.* 25, 264). — Siedep.: 167—170°; spec. Gew. = 0,827 bei 25°. Chlor und Brom wirken substituirend, daher ist dieser Kohlenwasserstoff offenbar zu den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen zu rechnen.

Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht wesentlich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, wahrscheinlich identisch mit Camphin (WEYL, *B.* 1, 96). — Flüssig; Siedep.: 163°. Verbindet sich direkt mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Uvitinsäure und noch zwei andere aromatische (?) Säuren.

6. **Aus Campher.** *Bildung.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$, beim Behandeln einer Lösung von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (aus Borneol und PCl_5) oder Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (Schmelzp.: 155°) (aus Campher und PCl_5) in Benzol mit Natrium (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 350). — Stearinartig; sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in farnkrautartigen Gebilden. Schmelzp.: 152° (?); Siedep.: 157—158° (?). Leicht löslich in Aether und Essigäther, weniger in Alkohol. Die Lösung in Essigäther ist inaktiv. Verbindet sich nicht mit Salzsäuregas (Trennung des Hydrocamphens vom Camphen). Sehr resistent gegen Oxydationsmittel (K., S.). Wird von rauchender Schwefelsäure bei 180° nicht angegriffen. Ist nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 148) identisch mit dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf salzsaures Terpentinöl (siehe Nr. 7).

7. **Hydrocamphen.** Aus Terpentinöl. *Bildung.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$, und anderen Körpern bei der Einwirkung von Natrium auf festes, salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 145). Krystallinisch; Schmelzp.: 120°; Siedep.: 158—160°. Wird von Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Inaktiv; löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich nur wenig beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr.

Behandelt man rohes, flüssiges salzsaures Terpentinöl mit Natrium, so entsteht flüssiges Hydrocamphen, das bei 163° siedet. Spec. Gew. = 0,852 bei 19°. Riecht nach Citronenöl. Giebt mit rauchender Salpetersäure eine flüssige Nitroverbindung. Verbindet sich nicht mit HCl. Löst sich völlig in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure (MONTGOLFIER). — $Ba.(C_{10}H_{17}SO_3)_2$. Harzartig; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

8. **Terpendihydrür** $C_{10}H_{18}$. *Bildung.* Siehe Terpentetrahydrür $C_{10}H_{20}$ (BERTHELOT). Riecht stark lauchartig. Siedep.: 165°. Wird von Vitriolöl nicht angegriffen. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Rauchende Salpetersäure bildet ein Nitroprodukt. Brom liefert ein krystallisirtes Pulver.

9. **Menthen.** *Bildung.* Aus Pfeffermünzcampher (Menthol) $C_{10}H_{20}O$ und H_2SO_4 oder P_2O_5 (WALTER, *A.* 32, 289). Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,851 bei 21°. Mit Chlor

entsteht $C_{10}H_{13}Cl_5$. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_{10}H_{18}.Br_4$ (S. 335), das dem Einfluss der Wärme und schliefslich des Natriums in HBr und Cymol (zerfällt (BECKETT, WRIGHT, *Bl.* 26, 86).

Dimenthen $C_{20}H_{36}$. *Bildung.* Aus Pfeffermünzcampher und conc. H_2SO_4 (l GOLFIER, *Bl.* 31, 530). — Flüssig; Siedep.: 320°; spec. Gew. = 0,894. Inaktiv. mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure.

10. **Decahydronaphtalin.** Siehe Naphtalin.

10. Undecin $C_{11}H_{20}$.

Rutyliden. *Bildung.* Aus $C_{11}H_{22}Cl_2$ (aus Rautenöl und PCl_5) mit alkoholische bei 130° (GIESECKE, *Z.* 1870, 431). — Siedep.: 198—202°; 210—215° (BRUYLANTS, 413). Fällt die ammoniakalische Silberlösung weifs und die Cu_2Cl_2-Lösung braun.

11. Dodecine $C_{12}H_{22}$.

1. **Naphtol** (?). *Vorkommen.* Im Steinöl von Amiano (PELLETIER, WALTER, *J.* 21, 473). — Siedep.: 190°.

2. Aus **Diallyldihydrojodid** $(C_3H_5)_2.2HJ$ und Zinnnatrium (WÜRTZ, *Bl.* 2, 1(Siedep.: 190—200°.

3. Aus **Anethol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ m wasserstoffsäure auf 260° (LANDOLPH, *B.* 9, 725). — Siedep.: 210—212°.

12. Benylen $C_{15}H_{28}$.

Bildung. Aus Triamylenbromid $C_{15}H_{30}.Br_2$ und alkoholischem Kali b (BAUER, VERSON, *A.* 147, 252). — Siedep.: 223—228°; spec. Gew. = 0,9114 bei 0°. mit Brom: $C_{15}H_{28}.Br_2$ (S. 336).

13. Cetylen $C_{16}H_{30}$.

Bildung. Aus Cetenbromid und alkoholischem Kali (CHYDENIUS, *A.* 143, 2 Schmilzt bei — 25°; Siedep.: 280—285°. Verbindet sich mit Brom zu $C_{16}H_{30}.Br_2$ (S

14. Eikosylen $C_{20}H_{38}$.

Bildung. Der in Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins (Schı 37°) geht beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170° in ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ über, das l Destillation im Vacuum in ein bei 225—230° siedendes Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ übergefüh Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt das Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ we HCl und Eikosylen (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69). — Flüssig; Siedep.: 314 Spec. Gew. = 0,8181 bei 24°. Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom.

Chlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$. Hellgelbes Oel. Spec. Gew. 1,013 bei 24°.

Bromid $C_{20}H_{38}Br_2$. Gelbes Oel.

III. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Die Bromide $C_nH_{2n-2}Br_2$ oder $C_nH_{2n-3}Br$ verlieren bei der Einwirkung von lischem Kali Bromwasserstoff und gehen in Carbüre C_nH_{2n-4} über. Diese nehmen bis zu 6 Atomen Brom auf. Enthalten sie die Gruppe C : CH, so geben sie schläge in ammoniakalischer Silber- und Kupferchlorürlösung.

Isomer mit den ungesättigten Carbüren C_nH_{2n-4} sind die Terpene $C_{10}H_{16}$ (tinöl u. s. w.). Dieselben werden als Additionsprodukte aromatischer Verbindunge diesen abgehandelt.

1. Valylen $C_5H_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>C.C \vdots CH$ oder $= CH_3.CH:CH.C \vdots CH$.

Bildung. Aus Valerylendibromid $C_5H_8Br_2$ (S. 328) und alkoholische (REBOUL, *A.* 135, 372). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 50°. Ve sich mit Brom zu krystallinischem Hexabromid $C_5H_6Br_6$ (S. 328). Giebt mit niakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen gelben Niederschlag von $(C_5H_5)_2Cu_2$, welcher a der Einwirkung von Bromvalerylen C_5H_7Br auf die Kupferlösung entsteht. M dünnter Salzsäure wird aus der Kupferverbindung das Valylen regenerirt. — C Weifser Niederschlag.

Hexone C_6H_8.

1. **Hexon.** *Bildung.* Durch Compression von Leuchtgas, das durch Glühen von *Oelen* und Harzen gewonnen wird (COUERBE, *J. pr.* 18, 165). — Siedep.: 80—85°; spec. Gew. = 0,8022.

2. **Im Steinöl von Amiano** ist ein bei 85,5° siedender Kohlenwasserstoff C_6H_8 enthalten (DUMAS, *A.* 6, 257).

3. **Diallylen.** *Bildung.* Aus Chlordiallyl C_6H_9Cl (erhalten durch Einwirkung von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3.CO.CH_2.C_3H_5$) und alkoholischem Kali bei 100° (HENRY, *J.* ..., 380). — Flüssig; Siedep.: 70°; spec. Gew. = 0,8579 bei 18,2°. Giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisigfarbenen Niederschlag $C_6H_7Cu.H_2O$, mit alkoholischer Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag.C_2H_6O$ und mit wässriger Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag.H_2O$. — Verbindet sich erst mit 4 Atomen Brom zu $C_6H_8Br_4$ und dann mit 6 Atomen zu $C_6H_8Br_6$ (S. 331).

Perbromhexon C_6Br_8. *Bildung.* Aus secundärem Hexyljodür und überschüssigem Brom bei 130—140°. Erhitzt man höher — auf 220° — so wird Perbrombenzol C_6Br_6, neben wenig CBr_4, gebildet (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2247). — Lange, rhombische Prismen (aus CS_2 oder Benzol). Löst sich reichlich in siedendem Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2, ziemlich spärlich in Alkohol oder Aether. Zerfällt bei 200°, ohne zu schmelzen, in Brom und Perbrombenzol C_6Br_6. Wird von molekularem Silber bei 170° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali tritt Zerlegung, unter Verkohlung, ein.

Heptone C_7H_{10}.

1. *Bildung.* Aus **Diallylcarbinolchlorid** $C_7H_{11}Cl$ und alkoholischem Kali (SAYTZEW, ..., 144). — Siedep.: 115°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_7H_{10}Br_6$, das selbst bei starker Abkühlung nicht fest wird.

2. **Hydrotoluol.** Siehe Toluol C_7H_8.

Octone C_8H_{12}.

1. **Cantharen.** *Bildung.* Beim Glühen von Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ mit CaO (PICCARD, *B.* 11, 2122). — Flüssig; Siedep.: 134—135°. Riecht nach Terpentin und Campher. Oxydirt sich und verharzt sehr rasch an der Luft. Absorbirt in ätherischer Lösung Salzsäuregas.

2. **Bromocton** $C_8H_{11}Br$. *Bildung.* Aus Caprylidentetrabromid $C_8H_{14}Br_4$ (S. 333) und alkoholischem Kali (RUBIEN, *A.* 142, 300). — Siedep.: 203—205°.

Nonene C_9H_{14}.

1. **Carpen.** *Bildung.* Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 252). — Siedep.: 155—157°. Absorbirt sehr begierig Sauerstoff an der Luft und verharzt. Giebt mit Brom öliges $C_9H_{13}Br$ und $C_9H_{12}Br_2$.

2. **Dihydro-m-Aethyltoluol** (?). *Bildung* und *Vorkommen.* Im thierischen Oele (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 72). — Flüssig; Siedep.: 153,5° bei 748,7 mm. Riecht süsslich ätherisch. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 oder mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure.

3. **Phorylchlorid** $C_9H_{13}Cl$. *Bildung.* Aus Phoron und PCl_5 (s. Phoron).

Decene $C_{10}H_{16}$.

1. **Aus Diamylen.** *Bildung.* Rutylenbromid $C_{10}H_{18}Br_2$ wird mit alkoholischem Kali behandelt (BAUER, VERSON, *A.* 151, 52). Terpentinölartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: [illegible]. Zieht begierig Sauerstoff an. Verbindet sich direkt mit Brom. Mit Salzsäure entsteht die nicht unzersetzt bei 180—200° siedende Verbindung $(C_{10}H_{16})_2.HCl$.

2. **Kohlenwasserstoffe** $C_{10}H_{16}$ aus thierischem Oele. Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 75).

a) Hydro-m-Methylenmol. Siedep.: 165,5° bei 748,8 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure. Wird beim aufeinander folgenden Behandeln mit Brom und Anilin in $C_{10}H_{14}$ übergeführt. Inaktiv. Verbindet sich nicht mit HCl. Bildet kein Hydrat.

b) Siedep.: 172,5° bei 748,5 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure.

3. **Octohydronaphtalin.** Siehe Naphtalin $C_{10}H_8$.

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$.

1. **Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele.** Im thierischen Oele finden sich Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 80).

a) Siedep.: 182°. Riecht schwach citronenölartig. Wird von Oxydationsmittel ganz verbrannt und liefert nur eine sehr kleine Menge Isophtalsäure. Verbind nicht mit HCl.

b) Siedep.: 202—203°. Riecht äufserst schwach melissenartig. Wird bei der tion total verbrannt.

2. *β*-**Paracoten** $C_{11}H_{18}$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele aus Paracotorinde (HESSE, *A.* 199, 78). — Flüssig. Siedep.: 170—172°. Spec. Gew. = 0,8846 Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = — 0,63°. Dampfdichte = 4,83 (ber. = 4,87). Absorbi Salzsäuregas.

8. Dodecone $C_{12}H_{20}$.

1. Aus **Carbazolin.** *Bildung.* Carbazolin $C_{12}H_9N$ wird mit Jodwasserstoffsä Phosphor auf 300—360° erhitzt (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 357). — Siedep. 225°.

2. Aus **Aceton** (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitäther $C_{12}H_{20}O$ mit (BAEYER, *A.* 140, 301). — Siedep.: 170—180°.

3. **Dekahydrodiphenyl.** Siehe Diphenyl $C_{12}H_{10}$.

9. Quindecon $C_{15}H_{26}$.

Bildung. Aus Benylenbromid $C_{15}H_{28}Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, *A.* 147, 255). — Siedep. 220°.

Wird das leichte Theeröl, welches durch Destillation von Cannelkohle bei Temperatur (*A.* 125, 103) erhalten wird, mit concentrirter Schwefelsäure geschütt dann destillirt, so gehen Carbüre C_nH_{2n+2} und Kohlenwasserstoffe der Benzolreih Zurück bleibt ein Theer aus dem bei weiterem Erhitzen Carbüre C_nH_{2n-4} liren: $C_{12}H_{20}$ (Siedep.: 210°); $C_{14}H_{24}$ (Siedep.: 240°) und $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: 280°) (LEMMER, *A.* 139, 244). Diese Kohlenwasserstoffe sind wahrscheinlich durch Po sirung (bewirkt durch die Schwefelsäure) der Carbüre C_nH_{2n-2} entstanden. Sie den sich in der Kälte mit 2 Atomen Brom. Vom Chromsäuregemisch werden Essigsäure oxydirt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Nitrokörper.

IV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Von den ungesättigten 8werthigen Kohlenwasserstoffen ist bisher nur ein das Dipropargyl — bekannt. Die zahlreiche Reihe der isomeren aromatischen wasserstoffe C_nH_{2n-6} besitzt eine ganz andere Constitution. Diese Körper verhal in vielfacher Hinsicht wieder wie Grenzkohlenwasserstoffe. Zwischen beide Reih nun noch eine dritte Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe, gebildet durch Condensat Terpene $C_{10}H_{16}$ ($C_{15}H_{24} = 1^1/_2 C_{10}H_{16}$), durch Wasserstoffaddition an aromatische wasserstoffe (Naphtalinhexahydrür $C_{20}H_{14}$), — und durch Wasseraustritt aus C arten. Die Constitution der Kohlenwasserstoffe dieser dritten Reihe ist noch une

1. Dipropargyl C_6H_6 = CH ⋮ C.CH_2.CH_2.C ⋮ CH.

Bildung. Beim Destilliren von Diallyltetrabromid $(C_3H_5)_2.Br_4$ mit übersch festem Kali und Kochen des hierbei gebildeten Dibromdiallyls $(C_3H_4Br)_2$ mit alkoh Kali (HENRY, *B.* 6, 956). — Intensiv riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85°. Spe = 0,81 bei 18°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether u. s. w. Verbin äufserst heftig mit Brom zu einem Tetrabromid. Fällt ammoniakalische Silb Kupferchlorürlösung.

$Cu_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Amorpher, zeisiggelber Niederschlag. Verpufft im trockenen bei 100°. — $Ag_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Weifser Niederschlag. Sehr explosiv.

Tetrabromid $C_6H_6.Br_4$. Zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,4640 bei 9°. leicht löslich in Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig.

Octobromid $C_6H_4.Br_8$. *Bildung.* Aus dem Tetrabromid nud Brom (HENR 21). — Trikline Prismen oder Tafeln (aus CS_2); Körner (aus Aether). Schmel bis 141°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$.

Siehe polymere Derivate der Terpene $C_{10}H_{16}$.

mphenhydrür $C_{20}H_{34}$.

dung. Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von krystallisirtem, salz- Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ mit Natrium (LETTS, *B.* 13, 793). Das zähflüssige Ge- ler beiden Kohlenwasserstoffe sondert, bei längerem Stehen, Krystalle der festen ation ab.

-tes Dicamphenhydrür. Krystalle. Schmelz.: 94°. Siedep.: 321—323,6. Sehr g. Wird von Chromsäuregemisch nur wenig angegriffen. Brom wirkt in der Kälte n.

issiges Dicamphenhydrür. MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 150) erhielt aus em Terpentinöl und Natrium nur flüssiges Dicamphenhydrür. Er fand den Siede- = 321° (cor.); spec. Gew. = 0,9574 bei 19°. $[\alpha]_D = +21,°18$. Sehr leicht lös- Aether, Benzol; löslich in 5 Vol. absoluten Alkohols; fast unlöslich in Alkohol „ und in Eisessig. Wird von Vitriolöl nicht verändert; kochende concentrirte säure wirkt kaum ein.

V. Alkohole $C_nH_{2n}O$.

ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n}O$ zerfallen, ganz wie die gesättigten, in primäre, äre und tertiäre. Bis jetzt ist nur ein primärer Alkohol (Allylalkohol) bekannt. zeigt in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit Weingeist. Die secun- Alkohole entstehen durch Reduktion der ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ oder entsprechenden Alkyljodüren $C_nH_{2n-1}J$ (Additionsprodukte der Haloïdsäuren an büre C_nH_{2n-2}). — Tertiäre Alkohole erhält man aus Zinkalkylen und den n der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ oder leichter durch Behandeln eines Gemenges von Alkyl- $H_{2n-1}J$ und Keton $C_nH_{2n}O$ mit Zink (SAYTZEW). $C_3H_5J + (CH_3)_2CO + Zn$ $_2(C_3H_5).C.OZnJ$ und $(CH_3)_2(C_3H_5)COZnJ + H_2O = (CH_3)_2(C_3H_5)C(OH) + ZnO$

ungesättigten Alkohole gehen direkte Verbindungen mit den Haloïden, Haloïd- und HClO ein. Die gleiche Eigenschaft kommt auch ihren sämmtlichen Deri- t.

gesättigte Alkohole, in welchen das Hydroxyl an einem doppeltgebundenen Koh- tom hängt, existiren nicht im freien Zustande. Es tritt bei ihrer Bildung einlich sofort eine Umlagerung und Bildung von isomeren Aldehyden ein (ELTEKOW, 35). Aether solcher Alkohole können aber dargestellt werden, z. B. $CH_2:CCl$ u. a.

tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ werden von $KMnO_4$ in der Weise oxydirt, dass pelte Kohlenstoffbindung losgelöst wird. Ein Theil des Kohlenstoffes trennt sich wird für sich oxydirt, während an den Rest zwei Atome Sauerstoff treten, und eine Säure $C_nH_{2n}O_3$ entsteht. $(CH_3)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2) + O_5 = (CH_3)_2.$ $H_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$.

lalkohol $C_2H_4O = CH_2:CH(OH)$.

Jodäthylen C_2H_3J und Silberoxalat entsteht Vinyloxalat (?) $(C_2H_3)_2C_2O_4$ w. *J.* 1864, 483). — Aus Bromäthylen und Quecksilberacetat wird nur Alde- alten.

ylläthyläther $C_4H_8O = C_2H_3.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Monochloracetal C_2H_4Cl und Natrium (WISLICENUS, *A.* 192, 106). — Siedep.: 35,5°. In Wasser wenig Spec. Gew. = 0,7625 bei 14,5° (gegen Wasser von 17,5°). Verbindet sich heftig or zu Dichloräther. Ebenso wirkt Brom, während Jod, selbst in sehr gerin- ge angewandt, wesentlich polymere Verbindungen erzeugt. Verdünnte Schwefel- altet lebhaft in Aldehyd und Alkohol. $C_2H_3.OC_2H_5 + H_2O = C_2H_4O + C_2H_6O$.

lorvinyläthyläther $CH_2:CCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Trichloräthan CH_3. edep.: 74,5° — S. 107) und Natriumalkoholat bei 120° (GEUTHER, *Z.* 1871, 128). p.: 122—123°; spec. Gew. = 1,02 bei 22°.

chlorvinyläthyläther $CHCl:CCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus unsymmetrischem räthan $CH_2Cl.CHCl_2$ und Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] aus Trichloräthylen C_2HCl_3 und alkoholischem Kali (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* Siedep.: 128,2° (cor.); spec. Gew. = 1,08 bei 10°. Liefert mit überschüssigem auf 180° erhitzt HCl, C_2H_5Cl und Glykolsäure. — Mit Natriumalkoholat wird olsaures Natrium gebildet.

3. **Trichlorvinyläthyläther** (Trichloräthoxyläthylen) $CCl_2:CCl(OC_2H$ *dung.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat bei 100—120° (GEUTHER, *J.* 1864, 316); aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl(OC_2H_5)$ (S. 139) und alkoholisc (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1872, 303). — Siedep.: 154,8° bei 755 mm; spec. Gew. bei 0°, 1,2354 = bei 99,9° (P., P.). Geht durch überschüssiges Natriumalkohol chloressigsäureester und diäthylglyoxylsaures Natrium über (GEUTHER, BROCK Verbindet sich direkt mit Chlor oder Brom (BUSCH, *B.* 11, 446).

Der entsprechende Methyläther $C_2Cl_3.OCH_3$ absorbirt an der Luft Saue zerfällt dann unter Bildung von Oxalsäure (HENRY, *B.* 12, 1839).

4. **Perchlorvinyläther** (Chloroxethose) $C_2Cl_6O = (CCl_2:CCl)_2O$. *Bildun* Kochen von 16 Thln. Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ mit einer Lösung von 50 Thln 200 Thln. Weingeist (95%). — Flüssig; Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,652 bei bindet sich mit Chlor an der Sonne zu Perchloräther und ebenso mit Brom zu ((MALAGUTI, *A. Ch.* [3] 16, 19).

Vinylbasen. Trimethylvinyliumhydrat (Neurin) $C_5H_{13}NO = C_2H_3.N(C$ *Bildung.* Beim Behandeln von Protagon mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 2, 12); au bromten Base $C_2H_4Br.N(CH_3)_3Br$ beim Erhitzen mit Ag_2O (HOFMANN, *J.* 18 BAEYER, *A.* 140, 311).

Das Platindoppelsalz $(C_5H_{12}NCl)_2.PtCl_4$ bildet fünfseitige, über einander gelbe Tafeln, die sich bald trüben und beim Wiederauflösen in das Platindoppelsal neurins $(C_5H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$ übergehen (LIEBREICH). — $C_5H_{12}NCl.AuCl_3$. Gelbe Nad

Vinyltriäthylphosphoniumhydrat $C_8H_{19}PO = C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$. *Bild* Acetat entsteht aus $C_2H_4BrP(C_2H_5)_3Br$, Silberacetat und H_2O bei 100° (HOF *Spl.* 1, 173). — Die freie Base bildet sich beim Erhitzen der gemischten Aet $C_2H_4.P(C_2H_5)_3NH_3(HO)_2$. Auch beim Erhitzen von $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6(HO)_2$ auf 200 338), der Oxäthylbase $(C_2H_4.OH)P(C_2H_5)_3(OH)$ oder des Bromids $C_2H_4Br.P$ [$= C_2H_3.P(C_2N_5)_3Br + HBr$] scheint die Vinylbase gebildet zu werden. Aus $P(C_2H_5)_3Br$ und Ag_2O entsteht fast ausschliefslich die Aethoxylbase $(C_2H_5O).P(C$

$(C_8H_{18}P.Cl)_2PtCl_4$. Oktaëder.

Vinyltriäthylarsoniumhydrat $C_8H_{19}AsO = C_2H_3.As(C_2H_5)_3.OH$. *Bild* freie Base entsteht glatt aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und überschüssigem Silberox MANN, *A. Spl.* 1, 313).

$(C_8H_{18}AsCl)_2.PtCl_4$. In Wasser ziemlich leicht lösliche Oktaëder. — $C_8H_{18}A$ Gelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag.

Andere Vinylbasen: Tetravinylammoniumhydrat (?) $N(C_2H_3)_4.OH$ tetraldin u. a., s. Acetaldehyd, S. 231.

2. Allylalkohol $C_3H_6O = CH_2:CH.CH_2(OH)$.

BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 286; CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 285; *A.* 156, 129.

Vorkommen. Im rohen Holzgeiste (ARONHEIM, *B.* 7, 1381) zu 0,1—0,2% (KRÄMER, *B.* 7, 1492). — *Bildung.* Aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und Natrium (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 323) oder Natrium (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, Kupfer und Jodkalium (SWARTS, *Z.* 1868, 259); aus Akroleïn C_3H_4O mit Zink säure (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 260). — Bei der Destillation von Glycerin mit O Ameisensäure (TOLLENS). Es entsteht hierbei zunächst ameisensaures Glycerin formin), das bei der Destillation in CO_2, H_2O und Allylalkohol zerfällt. C $+ C_2H_2O_4 = C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 + CO_2 + H_2O$ und $C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 = C_3H$ $CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. krystallisirte Oxalsäure (ist die gewöhnlich, alkalihaltig, so wird ½—1% Salmiak zugesetzt) mit 4 Thln. Glyceri auf 220—230°, zuletzt bis auf 260°. Das bei 195—260° Uebergehende wird für s fangen, rektificirt, mit festem Kali erwärmt, destillirt und über BaO entwässert (TO Siedep.: 96,6° (cor.); spec. Gew. = 0,87063 bei 0°, = 0,8573 bei 15°; Aus coëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 210.

Wasserhaltiger Allylalkohol siedet bei 90—100°. Riecht stechend. Mit W allen Verhältnissen mischbar. Chromsäurelösung oxydirt zu Akroleïn und Am (RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 110); mit verdünnter Salpetersäure entstehen Am Oxalsäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387). Natriumamalgam, sowie Zink und sind ohne Wirkung. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht eine geringe Meng alkohol (LINNEMANN, *B.* 7, 856). Beim Erhitzen mit festem Kali auf 150° wir alkohol gebildet, daneben Weingeist, Ameisensäure, Propionsäure u. s. w. (TO 159, 92).

lylalkoholchlorid (Dichlorpropylalkohol) $C_3H_6Cl_2O$ = $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$. *ng.* Durch Einleiten von Chlor in Allylalkohol (TOLLENS, *A.* 156, 164; HÜBNER, [illegible] *A.* 159, 179). Aus Chlorallyl C_3H_5Cl und ClHO (GEGERFELT, *A.* 154, 247; [illegible]; HENRY, *B.* 3, 352; 7, 414), vielleicht neben isomerem Dichlorhydrin. Siedep.: [illegible]; spec. Gew. = 1,3799 bei 0°, = 1,3681 bei 11,5°. Giebt mit Kali Epichlorhydrin (O. MÜNDER, TOLLENS, *Z.* 1871, 252). Wird von Salpetersäure zu β-Dichlorpro[illegible] oxydirt.

omid $C_3H_6Br_2O$ = $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und [illegible] *A. Spl.* 1, 138; MARKOWNIKOW, *J.* 1861, 596). *Darstellung.* Man gießt [illegible] umgekehrte und kalt gehaltene Glocke 180 g Allylalkohol und stellt darauf eine Schale [illegible] g Brom. Die Glocke wird zugedeckt. Das erhaltene Bromid wäscht man mit Wasser [illegible] in einer Retorte auf das bis 250° erhitzte Bromid Wasserdampf (TOLLENS, MÜNDER, [illegible] 224). — Man lässt innerhalb 3—4 Stunden 60 g Brom gelöst in 300 g CS_2 in die kalt [illegible] Lösung von 20 g Allylalkohol in 100 g CS_2 tropfen. Der Schwefelkohlenstoff wird [illegible] und der Rückstand im Vacuum destillirt (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18). — Siedep.: [illegible]. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden β-Dibrompropionsäure, Oxal[illegible] Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ gebildet. Mit Chlorameisenester und Natriumamalgam [illegible] Kohlensäureester, CO, und C_3H_6 (KELLY, *B.* 11, 2221). $C_3H_6Br_2O + 2ClCO_2$[illegible] [illegible] Na = 2NaCl + 2NaBr + $(C_2H_5)_2CO_3$ + CO_2 + C_3H_6.

lorobromid (Chlorbromhydrin) s. d. C_3H_6ClBrO. *Bildung.* Aus Brom[illegible] HClO (HENRY, *B.* 3, 352).

did $C_3H_6J_2O$. *Bildung.* Durch Eintragen einer Lösung von Jod in $CHCl_3$ in [illegible]sung von Allylalkohol in $CHCl_3$ (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 13, 460). — Lange Nadeln, die sich am Lichte und in der Wärme rasch braun färben. Unlöslich in [illegible] löslich in Alkohol. Zerfällt durch Sodalösung in HJ und Jodallylalkohol.

lorojodid C_3H_6ClJO. *Bildung.* Aus Allylalkohol und ClJ (HENRY, *B.* 3, 351). [illegible] durch Brom in das Chlorobromid über.

anid $C_3H_6(CN)_2O$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyan in Allylalkohol (TOLLENS, [illegible] 104). — Siedep.: [illegible]. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl [illegible]ameisensäureallylester und daneben in Chlorallyl C_3H_5Cl und Oxamid.

[illegible] chloriger Säure verbindet sich Allylalkohol zu β-Glycerinchlorhydrin [illegible] $CHCl.CH_2.OH$ (s. Glycerin).

ylalkoholchloral $C_5H_7O_2Cl_3$ = $CCl_3.CH(OH).OC_3H_5$ (OGLIALORO, *B.* 7, [illegible]). Nadeln; Schmelzp.: 20,5°; Siedep.: 116°. Verbindet sich direkt mit Br_2 und [illegible] Chlorallylchloral $CCl_3.CHCl.OC_3H_5$. — Siedep.: 195°.

ylchlorid C_3H_5Cl = $CH_2:CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Allyljodür und $HgCl_2$ oder [illegible], $CaCl_2$ und Alkohol bei 100° (OPPENHEIM, *A.* 140, 205). *Darstellung* [illegible] und PCl_3 (TOLLENS, *A.* 156, 154). — Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,9547 [illegible] Siedep.: 44,5—44,7° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179). — Verbindet sich mit [illegible] Propylenchlorid; mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu normalem Chloro[illegible] $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$, neben wenig der isomeren Verbindung $CH_2Cl.CHBr.CH_3$ [illegible] Jodwasserstoff erzeugt Isopropyljodür. — Mit HClO entsteht Allylalkohol[illegible] [illegible]. Erwärmt man Chlorallyl mit concentrirter Schwefelsäure, so ent[illegible] Propylenchlorid. Giebt man hierauf 8—10 Vol. H_2O hinzu und destillirt, so [illegible] Propylenchlorhydrin $C_3H_6Cl(OH)$ über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367). — Chlorallyl [illegible] sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep. 195°) (S. 32).

ylbromid C_3H_5Br = $CH_2:CH.CH_2Br$ (TOLLENS, *A.* 156, 152). [illegible] — Man [illegible] mit H_2SO_4, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erhitzt und [illegible] Alkohol zutropfen (GROSHEINTZ, *Bl.* 30, 98). — Siedep.: 70—71° bei 755 mm; spec. [illegible] bei 0°, = 1,436 bei 15°. Verbindet sich mit HBr zu Propylenbromid und [illegible]; mit ClHO zu C_3H_6ClBrO; mit Brom zu Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$; mit [illegible] C_3H_5BrJ.

yljodid C_3H_5J = $CH_2:CH.CH_2J$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PJ_3 auf Glycerin [illegible] LUCA, *A. ch.* [3] 43, 257. *Darstellung.* — Man bringt [illegible] Thle. Jod und [illegible] entwässertes Glycerin in eine Retorte, verdrängt die Luft durch CO_2 (KANNO[illegible]TZEW, *A.* 185, 191) und fügt allmählich [illegible] g weissen Phosphor hinzu (WAGNER, [illegible]). Man destillirt im CO_2-Strome ab. Dem Jodallyl ist meist etwas Isopropyljodid bei[illegible] [illegible] es davon zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit Quecksilber. Es [illegible] $H_2C.H_4J$ ab, das man aus Alkohol umkrystallisirt und durch Destilliren mit [illegible] der theoretischen Menge Jod zerlegt (LINNEMANN, *A. Spl.* [illegible]). — [illegible] Thle. [illegible] werden mit 254 g Jod und 20 g rothen Phosphor [illegible] und nach [illegible] Stunden [illegible]strome destillirt (TOLLENS, HENNINGER, *A.* 156, 156). — Siedep.: 101,5 bis

120° bei 734 mm; spec. Gew. = 1,848 bei 12°. Geht beim Erhitzen mit conc. Isopropyljodür über. Verbindet sich direkt mit Quecksilber. Mit Chlorjod e $C_3H_5ClJ_2$. Brom bildet Tribromhydrin. — Beim Behandeln einer alkoholischen von Jodallyl mit Zink und Salzsäure entweicht Propylen. Zerfällt bei längerem E mit 20 Thln. Wasser glatt in HJ und Allylakohol (NIEDERIST, *A.* 196, 350).

Allylnitrat $C_3H_5.NO_3$. *Bildung.* Aus C_3H_5Br und $AgNO_3$ (HENRY, *B.* — Siedep.: 106°; spec. Gew. = 1,09 bei 10°.

Allylnitrit (?) (BRACKEBUSCH, *B.* 7, 225; R. SCHIFF, *B.* 7, 1141).

Allylnitroäthan $C_5H_9NO_2$ = $CH_3.CH(NO_2)C_3H_5$. *Bildung.* Aus Jodall alkoholischem Kaliumnitroäthan (GAL, *J.* 1873, 333). — Nicht unzersetzt flüchtig Giebt mit Zink und Salzsäure ein bei 85° siedendes Amin ($C_5H_9.NH_2$).

Allylschwefelsäure $C_3H_5.SO_4H$ (CAHOURS, HOFMANN). — Das Bariu $Ba(C_3H_5SO_4)_2$ krystallisirt.

Allylsulfonsäure $C_3H_5.SO_3H$ (RAD, *A.* 161, 218). Beim Kochen von Joda einer concentrirten Kaliumsulfitlösung entstehen Doppelsalze von Allylsufonsäures KJ. — Allylalkohol verbindet sich beim Kochen mit $KHSO_3$-Lösung zu oxypropa saurem Kalium. $C_3H_6O + KHSO_3 = CH_3.CH(SO_3K).CH_2OH$. (S. 181.)

Borsäureallyläther $(C_3H_5)_3BO_3$ (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 376). *Bildung.* Erhitzen von 1 Thl. B_2O_3 mit 3—4 Thln. Allylalkohol auf 130°. — Siedep.: 16 Nimmt (in CCl_4 gelöst) direkt 6 Atome Brom auf. Die Verbindung $(C_3H_5Br_2)_3$ dickflüssig, zersetzt sich bei 120° und zerfällt mit Wasser in Borsäure und Dibrom alkohol $(C_3H_5Br_2).OH$. — Aus Allylborat und Zinkäthyl entsteht Borglyceryl (unreines Boräthyl?) (COUNCLER).

Ameisensaures Allyl $CHO_2.C_3H_5$. Wird als Nebenprodukt bei der Dar von Ameisensäure (aus Glycerin und Oxalsäure) erhalten, wenn das Gemenge z erhitzt wird (TOLLENS, *Z.* 1866, 518; 1868, 441). — Siedep.: 82—83°; spec. (0,9322 bei 17,5°. Riecht scharf senfartig.

Cyanameisensaures Allyl $CN.CO_2.C_3H_5$. *Bildung.* Aus Allylalkoholcya rauchender Salzsäure in der Kälte (WAGNER, TOLLENS, *B.* 5, 1045). — Siedep Zerfällt durch überschüssige Salzsäure in Oxamid und Chlorallyl.

Essigsaures Allyl $C_2H_3O_2.C_3H_5$. Siedep.: 98—100° (H., C.); 105° (ZININ 361); 103—104° bei 733,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179).

α-Dichlorpropionsaures Alyll $CH_3.CCl_2.CO_2.C_3H_5$. Siedep.: 176—178° (BE OTTO, *B.* 9, 1878).

αβ-Dibrompropionsaures Allyl $CH_2Br.CHBr.CO_2.C_3H_5$. Siedep.: 215—2 746,5 mm; spec. Gew. = 1,843 bei 0°, = 1,818 bei 20° (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 16

Buttersaures Allyl $C_4H_7O_2.C_3H_5$. Siedep.: 140° (C., H.); 145° (BERTHELOT,

Isovaleriansaures Allyl $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2.C_3H_5$. Siedep.: 162° (H., C.).

Allyläther $(C_3H_5)_2O$. *Bildung.* Aus C_3H_5J und Natriumalkoholat (H., (C_3H_5J und HgO (B., L.). — Siedep.: 82° (C., H.); 85—87° (B., L.).

Metaceton $C_6H_{10}O$ ist vielleicht identisch mit Allyläther. Es entsteht Destillation von (1 Thl.) Zucker (Stärke oder Gummi) mit (3 Thln.) CaO (FRÉMY 278; GOTTLIEB, *A.* 52, 127). — Siedep.: 84°. In Wasser unlöslich. Wird von säure zu Essig- und Propionsäure oxydirt. — Mit P_2O_5 entsteht Phoron $C_9H_{14}O$ (BODART, *J.* 1856, 455). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird durch I Br verharzt (BENEDIKT, *A.* 162, 303).

Methylallyläther $CH_3.OC_3H_5$ (HENRY, *B.* 5, 455). Siedep.: 46°; spec. (0,77 bei 11°. Verbindet sich mit Brom zu Methyldibromhydrin. $CH_2Br.CH$ OCH_3 (Siedep.: 185°). Mit Chlorjod entsteht bei 195—196° siedendes Methylch hydrin $C_3H_5ClJ.OCH_3$ (SILVA, *B.* 8, 1469).

Aethylallyläther $C_2H_5.OC_3H_5$. Siedep.: 62,5° (B., L.); 64° (H., C.); 66— 742,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 178). Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (HEIM, *Z.* 1866, 573). — Concentrirte Jodwasserstoffsäure spaltet in C_2H_5J und Zerfällt beim Erhitzen mit 2procentiger Schwefelsäure zum gröfsten Theil in W und Allylalkohol (ELTEKOW). Verbindet sich mit Chlor zu Aethyldichlor $C_3H_5Cl_2.OC_2H_5$ (Siedep.: 165°) und mit Brom zu Aethyldibromhydrin C_3H_5Br (Siedep.: 193—195°). Das Letztere wird durch Natriumamalgam wieder in Aet äther übergeführt (MARKOWNIKOW, *Z.* 1865, 554). Mit HClO entsteht Aethy hydrin $C_3H_5Cl(OH).OC_2H_5$ (Siedep.: 230° HENRY, *J.* 1872, 331).

Allylisoamyläther $C_5H_{11}O.C_3H_5$. Siedep.: 120° (B., L.).

Allylmercaptan C_3H_5SH. Siedep.: 90° (H., C.).

Allylsulfid (Knoblauchöl) $(C_3H_5)_2S$. *Vorkommen.* Im Knoblauch (Allium sativum), in den Blättern von Alliaria officinalis, und mit Senföl gemengt im Kraut und Samen von Thlaspi arvense (WERTHEIM, *A.* 51, 289; 55, 297); im Kraut und Samen von Iberis amara, im Samen von Capsella Bursa Pastoris u. a. (PLESS, *A.* 58, 36). Das Knoblauchöl scheint in den Pflanzen meist infolge eines Gährungsprocesses aus einer complicirteren Substanz zu entstehen, etwa wie das Senföl aus myronsaurem Kalium. Die Samen von Thlaspi arvense z. B. sind geruchlos. Erhitzt man sie vor der Destillation mit Wasser auf 100°, oder behandelt man sie mit Weingeist, so geht kein Oel über. Verschiedene Cruciferen (Samen von Brassica napus, Cochlearia draba, Lepidium-Arten (Kresse), Rettig (Raphanus sativus)) liefern schwefelhaltige Oele (PLESS). Das Oel der Asa foetida verhält sich ganz wie Knoblauchöl. Wird die Quecksilberverbindung desselben mit Rhodankalium destillirt, so geht Senföl über (HLASIWETZ, *A.* 71, 23). *Bildung.* Aus Senföl (Schwefelcyanallyl) und K_2S bei 100° (WERTHEIM); aus Jodallyl und K_2S (HOFMANN, CAHOURS). Siedep.: 140°. Riecht stark nach Knoblauch. In Wasser wenig löslich. $2AgNO_3.C_6H_{10}S$. Fällt beim Mischen von Schwefelallyl mit alkoholischem Silbernitrat nieder. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, reichlicher im heifsem und daraus in Nadeln krystallisirend. Ammoniak scheidet daraus Schwefelallyl ab (LUDWIG, *A.* 139, [illegible]). Auch mit $PtCl_4$, alkoholischer Sublimatlösung u. s. w. liefert das Knoblauchöl Niederschläge.

Triallylsulfinjodid $S(C_3H_5)_3J$ (?). *Bildung.* Aus Schwefelallyl und C_3H_5J (CAHOURS, 1865, 458).

Allyltrisulfid $(C_3H_5)_2S_3$ (?). *Bildung.* Durch Schütteln eines Gemenges von 1 Thl. und 2 Thln. Jodäthyl mit Natriumamalgam (LÖWIG, SCHOLZ, *J.* 1860, 397). Gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 1,012 bei 15°. Unlöslich in Wasser. In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Giebt mit alkoholischem Sublimat einen weifsen Niederschlag $C_6H_{10}S_3.6HgCl_2$.

Quecksilberallyljodür $Hg.C_3H_5J$. *Bildung.* Aus Jodallyl und Quecksilber (ZININ, *A.* 96, 363), namentlich wenn dem Jodallyl ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt (OPPENHEIM, *B.* 4, 670) oder das Quecksilber vorher mit etwas Jod geschüttelt wird (LINNEMANN, *A.* 140, 180). Schuppen; färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb. Schmelzp.: 135°, zersetzt sich wenige Grade höher. Schwer in kaltem Alkohol löslich, fast gar nicht in Wasser. 100 Thle. CS_2 lösen bei 19° 18,7 Thle. Bildet mit HJ Propylen und HgJ_2. Jod erzeugt Jodallyl: $HgC_3H_5J + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 262). Die Einwirkung von Zinkäthyl erfolgt nach der Gleichung: $2HgC_3H_5J + Zn(C_2H_5)_2 = (C_3H_5)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2 + Hg$. Ebenso wirkt KCy. Silbersalze fällen alles Jod als Jodsilber unter Bildung von Quecksilberallylsalzen. Mit Ag_2O erhält man eine syrupartige, stark alkalische Masse $[Hg(C_3H_5)OH]$, die mit Säuren Salze bildet.

Allylamin $C_3H_5.NH_2$. *Bildung.* Aus cyansaurem Allyl und Kali oder Jodallyl und NH_3 (H., C.); aus Senföl (Schwefelcyanallyl) mit Zink und Salzsäure (OESER, *A.* 134, 8); aus Senföl und dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure (Darstellung von Allylamin: HOFMANN, *B.* 1, 182; RINNE, *A.* 168, 262). Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,864 bei 15°. Riecht penetrant ammoniakalisch, zum Niefsen und Weinen reizend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Starke Base. $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, monoklinometrische Tafeln.

Dibrompropylamin $C_3H_5Br_2.NH_2$. Salzsaures Allylamin verbindet sich direkt mit Brom zu $C_3H_5Br_2.NH_2.HCl$. Nadeln. — Das Platindoppelsalz $(C_3H_7Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$ [illegible] Tafeln. Die freie Base $C_3H_7Br_2N$ ist ein Oel, das sich beim Trocknen über Schwefelsäure in ein Harz zersetzt (HENRY, *B.* 8, [illegible]).

Chlorjodpropylamin $C_3H_5ClJ.NH_2$ entsteht aus salzsaurem Allylamin und ClJ. Das salzsaure Salz ist harzartig. $(C_3H_7ClJN.HCl)_2.PtCl_4$ [illegible] löslich (HENRY).

Triallylamin $C_9H_{15}N = (C_3H_5)_3N$. *Bildung.* Bei der Destillation von Tetrallylammoniumhydroxyd (?). Aus Chlorallyl und alkoholischem Cyankalium in der Kälte (PINNER, [illegible], 2[illegible]). *Darstellung.* Man destillirt Tetrallylammonium[illegible] mit geschmolzenem Aetzkali (GROSHEINTZ, *B.* [illegible]). Flüssig, sehr unangenehm riechend. Leichter als Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch KHO gefällt. Siedep.: 150—151° (PINNER). $C_9H_{15}N.HCl$ (PINNER); $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ [illegible].

Tetrallyliumbromid $N(C_3H_5)_4Br$. *Darstellung.* [illegible] alkoholische Lösung von Bromallyl. Das Produkt wird durch Umkrystallisiren [illegible]

luten Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, gereinigt (GROSHEINTZ). — **Kleine Kr**
löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether.

Tetrallyliumjodür $N(C_3H_5)_4J$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von N
Jodallyl, sogar bei gewöhnlicher Temperatur. — Krystalle, unlöslich in concentrirte
lauge. Durch Ag_2O wird daraus die freie Base als stark kaustische Flüssigk
halten, die bei der Destillation in H_2O und flüssiges Triallylamin zerfällt.

Aethylallylamin $C_5H_{11}N = (C_2H_5).(C_3H_5)NH$ (RINNE, *A.* 168, 261). *Bildu*
Allylamin und Jodäthyl bei 100°. — Siedep.: 84°, mit Wasser in jedem Verhältnis
bar. Giebt bei 400—500° über Bleiglätte geleitet viel CO_2,NH_3, Pyrrol und etw
din (?) (KOENIGS, *B.* 12, 2344). — $C_5H_{11}N.HCl$. Blättchen, in Wasser sehr leicht
schwieriger in Alkohol. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe monokline Prismen, in Wasser l
lich. — $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$. In Wasser äufserst lösliche Tafeln.

Eine isomere Base ist das **α-Allyläthylamin** $CH_3.CH(C_3H_5).NH_2$, welches
Reduktion von Allylnitroäthan (S. 350) mit Zink und Salzsäure entsteht. — Sied
Auch das Piperidin ist isomer mit Aethylallylamin.

Diäthylallylamin $C_7H_{15}N = (C_2H_5)_2(C_3H_5)N$. Entsteht, neben Aethylal
bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Allylamin (RINNE). — Siedep.: 100—103°;
in 20 Vol. Wasser bei 18°. Die Lösung trübt sich beim Erwärmen.

$C_7H_{15}N.HCl$. Sehr leicht lösliche Krystalle.

Dimonochlorallylamin $C_6H_9Cl_2N = (CH_2:CCl.CH_2)_2NH$ (?) (ENGLER, *A.* 1
Bildung. Aus Trichlorhydrin $C_3H_5.Cl_3$ und 7—8 Vol. alkoholischem Ammoniak
bis 140° (ENGLER, *A.* 144, 72). — Schweres Oel, in Wasser wenig löslich. Si
194° nicht ohne Zersetzung. Seine Salze sind zerfliefslich. — $(C_6H_9Cl_2N.HCl)_2.PtCl$
Nadeln, in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethyldimonochlorallylamin $C_8H_{13}Cl_2N = (C_2H_5)(C_3H_4Cl)_2N$. *Bildung.*
monochlorallylamin und C_2H_5J bei 100° (ENGLER). — Siedet über 200° nicht o
setzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Bildet zerfliefsliche Salze.

Didichlorallylamin $C_6H_7Cl_4N = (CHCl:CCl.CH_2)_2NH$ (FITTIG, PFEFFER, *A.* 1
Bildung. Aus α-Tetrachlorglycid $C_3H_4Cl_4$ (S. 317) und alkoholischem Ammoniak
— Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wass
löslich. Reagirt stark alkalisch. — $C_6H_7Cl_4N.HCl$. Nadeln, in Wasser und absolutem
leicht löslich. — $C_6H_7Cl_4N.C_2H_2O_4$. Blättchen, in siedendem Wasser sehr schwer lösli
wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in heifsem.

Dimonobromallylamin $C_6H_9NBr_2 = (C_3H_4Br)_2.NH$. *Bildung.* Aus Tribro
und alkoholischem Ammoniak bei 100° (SIMPSON, *A. ch.* [3] 56, 129); aus Ep
hydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem NH_3 bei 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — N
zersetzt siedendes Oel, in Wasser sehr wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Ge
anhaltenden Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 250° in Pikolin C_6H
(BAEYER, *A.* 155, 290). Aus dem salzsauren Salz fällt $AgNO_3$ bromfreies A
$C_6H_9Br_2N.HgCl_2$. — $(C_6H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag.

Aethyldimonobromallylamin $C_2H_5(C_3H_4Br)_2N$. *Bildung.* Aus Dimonobr
amin und C_2H_5J (SIMPSON). — In Wasser unlösliches Oel.

Triäthylallylphosphoniumjodür $(C_3H_5)(C_2H_5)_3PJ$. *Bildung.* Aus Triät
phin und C_3H_5J (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 52). — Nadeln. — Das Sulfat krystallisirt
das Platindoppelsalz krystallisirt oktaëdrisch.

α-Chlorallylalkohol $C_3H_5ClO = CH_2:CCl.CH_2.OH$. Der Essigsäureester
$C_5H_9O_2$ entsteht aus α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Kaliumacetat (HENRY, *B.*
— Siedep.: 140—145°.

α-Aethylchlorallyläther $C_5H_9ClO = CH_2:CCl.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* A
dichlorhydrin und alkoholischem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323); aus Aeth
hydrin (Additionsprodukt von Chlor an Aethylallyläther S. 350) und Kali (HEN
189). — Siedep.: 110°; spec. Gew. = 1,011 bei 0°, = 0,995 bei 21,5°.

β-Chlorallylalkohol $CHCl:CH.CH_2.OH$. Der Essigsäureester C_5H_7C
(Siedep.: 156—159°) entsteht aus β-Epidichlorhydrin (S. 318) und alkoholisc
liumacetat (MARTYNOW, *B.* 8, 1318).

β-Aethylchlorallyläther $C_3H_4Cl.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhy
alkoholischem Kali, neben etwas Aethylpropargyläther $C_2H_5.OC_3H_3$ (FRIEDEL,
1872, 324). — Siedep.: 120—125°; spec. Gew. = 1,021 bei 0°, = 0,994 bei 25°.
sich mit Brom zu $C_3H_4ClBr_2.OC_2H_5$ (Siedep.: 220°).

Mit den Chlorallylalkoholen isomer ist das Epichlorhydrin (s. d.).

Akroleïnchloräthyl C_5H_9ClO = $CH_2:CH.CHCl.OC_2H_5$. Siehe S. 360.

α-Bromallylalkohol C_3H_5BrO = $CH_2:CBr.CH_2.OH$. Der Methyläther $C_3H_4Br.OCH_3$ entsteht aus Methyldibromhydrin (aus Methylallyläther und Brom. S. 350) und festem Natron, neben Methylpropargyläther (HENRY, *B.* 5, 455). Siedep.: 115—116°; spec. Gew. = 1,35 bei 10°.

α-Aethylbromallyläther $C_3H_4Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyldibromhydrin und Natron (HENRY, *B.* 5, 188). — Siedep.: 130—135°; spec. Gew. = 1,26 bei 12°.

β-Bromallylalkohol $CHBr:CH.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus dem Acetat $C_3H_4Br.C_2H_3O_2$ und festem Natron (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 1,6 bei ?. Giebt mit PCl_5 β-Bromallylchlorid C_3H_4BrCl (S. 322) und mit Aetzkali Propargylalkohol C_3H_4O.

Salpetersaures β-Bromallyl $C_3H_4Br.NO_3$. *Bildung.* Aus β-Epidibromhydrin und alkoholischem $AgNO_3$. — Siedep.: 140—150°; Spec. Gew. = 1,5 bei 13°.

Essigsaures β-Bromallyl $C_3H_4Br.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus β-Epidibromhydrin und alkoholischem Kaliumacetat. Siedep.: 163—164°; spec. Gew. = 1,57 bei 12°.

β-Bromallyläther $(C_3H_4Br)_2O$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung festem Kali auf β-Bromallylalkohol, neben Propargylalkohol (HENRY, *B.* 6, 729). — ?ig, Siedep.: 212—215°; spec. Gew. = 1,7 bei 17°.

Aethyldibromallyläther $C_3H_3Br_2.OC_2H_5$ = $CHBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Propargyläthyläther und Brom (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 230).

Jodallylalkohol C_3H_5JO. *Bildung.* Durch Erwärmen von Allylalkoholjodid $(OH)J_2$ mit Sodalösung (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 13, 461). Nadeln; Schmelzp.: ?. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethyltrijodallyläther $C_3H_2J_3.OC_2H_5$ = $CJ_2:CJ.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylpropargylätherailber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 285). — Oel.

Aethyldibromjodallyläther $C_3H_2JBr_2.OC_2H_5$ = $CJBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aethyljodpropargyläther und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 286). — Gelbes Oel.

Alkohole C_4H_8O.

Crotylalkohol (Crotonylalkohol) $CH_3.CH:CH.CH_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht, neben ?ylalkohol und Butyraldehyd, beim Behandeln von Crotonaldehyd C_4H_6O oder Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Essigsäure und Eisenfeile (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 825). Siedep.: ?. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibrombutylalkohol $C_4H_8Br_2O$, einem ?flüchtigen Oele, das beim Kochen mit Wasser in HBr und Butenylglycerin $C_4H_7(OH)_3$?fällt und bei der Destillation (unter 50 mm Druck) sich in HBr und Bromcrotylalkohol C_4H_7BrO (?) spaltet. Von Natriumamalgam wird es in Crotylalkohol übergeführt. — HJ liefert Crotylalkohol secundäres Butyljodid.

Crotyljodid C_4H_7J. *Bildung.* Beim Behandeln von Butenylglycerin $C_4H_{10}O_3$ mit ?und Phosphor (LIEBEN, ZEISEL). Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 131—133°. ?bindet sich leicht mit Quecksilber zu einer unbeständigen, krystallisirten Verbindung.

Methylisocrotyläther $C_4H_7.OCH_3$ = $(CH_3)_2C:CH.OCH_3$. *Bildung.* Aus Bromisobutylen C_4H_7Br und Natriummethylat bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 705; *Ж.* 9, 165). ?Siedep.: 70—74°. Zerfällt mit einprocentiger Schwefelsäure bei 140° in Holzgeist und Isobutyraldehyd.

Aethylisocrotyläther $C_4H_7O.C_2H_5$ = $(CH_3)_2C:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromisobutylen und $C_2H_5O.Na$ bei 150° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524). Siedep.: 92—94°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{12}O.Br_2$. Geht beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure in Isobutylaldehyd und Weingeist über (ELTEKOW, *B.* 10, 1902).

Crotylamin $C_4H_7.NH_2$. *Bildung.* Aus Isobutylenbromid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *B.* 7, 515). Flüssig; Siedep.: 75—80° (HOFMANN, *B.* 12, ?). — $(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Schuppen, in Wasser ziemlich löslich.

Alkohole $C_5H_{10}O$.

. **Valerylenhydrat** $C_5H_8.H_2O$. *Bildung.* Aus dem Acetat und festem Kali (REBOUL, *Z.* 1867, 174). — Siedep.: 115—120°.

Chlorid C_5H_9Cl = Valerylenhydrochlorid. Siehe Chloramylen (S. 327).

Das Acetat $C_5H_9.C_2H_3O_2$ entsteht, neben Valerylendiacetat $C_5H_8(C_2H_3O_2)_2$, bei Einwirkung von Silberacetat auf Valerylendihydrochlorid. Siedep.: 135°.

Aether des Valerylenhydrates (?) $(C_5H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Valerylen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, neben Trivalerylen $C_{15}H_{24}$, eine bei 175—177° siedende, nach Pfefferminz- und Terpentinöl riechende Flüssigkeit $C_{10}H_{18}O$.

2. **Aethylvaleryloxyd** $C_5H_9O.C_2H_5 = \frac{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!C{:}CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromamylen $\frac{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!C{:}CHBr$ und alkoholischem Kali bei 150° (ELTEKOW, Ж. 9, 173; B. 10, 706). — Siedep.: 111—114°. Geht beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 130—140° in Alkohol und den Aldehyd der Methyläthylessigsäure über.

Aethylbromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromamylenbromid $C_5H_9Br_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, A. 133, 84). — Siedep.: 177—180°; spec. Gew. = 1,23 bei 19°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150—160° entsteht daraus Aethylpentinyläther $C_5H_7.OC_2H_5$.

Valerylamin $C_5H_9.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyamylamin, aus salzsaurem Amylenglykol und NH_3 bei 100° (WÜRTZ, A. *Spl.* 7, 89). — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

Trimethylvalerylamin $C_8H_{19}NO = C_5H_9N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Aus (rohem) Amylenbromid und Trimethylamin bei 50—60° (SCHMIEDEBERG, HARNACK, J. 1867, 80). — $(C_8H_{18}NCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Unregelmäfsige Blättchen.

5. Alkohole $C_6H_{12}O$.

1. **Dimethylallylcarbinol** $CH_2{:}CH.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Aceton, Jodallyl und Zink (M. u. A. SAYTZEW, A. 185, 151; Ж. 8, 363). $(CH_3)_2CO + Zn + C_3H_5J = (CH_3)_2C\begin{cases}C_3H_5\\OZnJ\end{cases}$ und $(CH_3)_2C\begin{cases}C_3H_5\\OZnJ\end{cases} + 2H_2O = (CH_3)_2\begin{cases}C\begin{matrix}C_3H_5\\OH\end{matrix}\end{cases} + ZnJ(OH)$ (A. SAYTZEW, A. 185, 175; Ж. 9, 17). — *Darstellung.* Man giefst sehr langsam (innerhalb zweier Tage) ein Gemisch gleicher Moleküle Aceton und Jodallyl auf granulirtes Zink, das sich in einer durch Eis gekühlten Retorte befindet. Man versetzt dann mit Wasser, destillirt, giebt zum Destillat Pottasche und trocknet das abgeschiedene Oel über Baryt. Das beigemengte Aceton kann durch $NaHSO_3$ entfernt werden. — Siedep.: 119,5° (cor.); spec. Gew. = 0,8438 bei 0°, = 0,831 bei 18° (gegen Wasser von 0°). Riecht campherartig. Wird in der Kälte nicht fest. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat $C_6H_{12}O + H_2O$, das bei 116—117° siedet. Chromsäurelösung oxydirt zu Ameisensäure, Aceton und β-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$. Mit überschüssiger Chromsäure entstehen CO_2, Essigsäure und Aceton. — Chamäleonlösung liefert mehr β-Oxyisovaleriansäure und daneben Ameisensäure und Oxalsäure (Schirokow, Ж. 11, 410).

Chlorid $C_6H_{11}Cl$. Siedet bei 109—114° unter theilweiser Zersetzung. Giebt mit alkoholischem Kali Hexin C_6H_{10}.

Acetat $C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 137,5° (cor.); spec. Gew. = 0,9007 bei 0°, = 0,881 bei 18,5° (gegen Wasser von 0°).

Additionsprodukte. Allyldimethylcarbinol verbindet sich direkt mit Brom zu $C_6H_{12}OBr_2$, einem in Wasser unlöslichen Oele. Eine ähnliche Verbindung liefert das Acetat: $C_6H_{11}(C_2H_3O_2).Br_2$.

2. **Dimethylisoallylcarbinol** $(CH_3.CH{:}CH).C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Crotonsäurechlorid und Zinkmethyl (PAWLOWSKY, J. 1872, 349). — Siedep.: 110—115°.

3. **Diallylhydrat** $(C_3H_5)_2.H_2O = CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Diallyl- Mono- oder Dihydrojodid und Ag_2O oder aus dem Acetat und Kali (WÜRTZ, J. 1864, 514). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,8604—0,8625 bei 0°. Unlöslich in Wasser.

Diallyläther $(C_6H_{11})_2O$. *Bildung.* Aus Diallyl- Mono- oder Dihydrojodid und Ag_2O. — Siedep.: 180°.

Chlorid $C_6H_{11}Cl$ = Diallylhydrochlorid. Siedep.: 130—140° (S. 330).

Jodid $C_6H_{11}J$ = Diallylhydrojodid. Siedep.: 164—165° (S. 331).

Acetat $C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Diallyldihydrojodid und Silberacetat, neben Diallyldiacetat $(C_3H_5)_2(C_2H_3O_2)_2$. — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,912 bei 0°.

4. **Methylcrotylcarbinol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$. *Bildung.* Aus Allylaceton $C_3H_5.CH_2.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (CROW, A. 201, 42). — Flüssig. Siedep.: 138—139°; spec. Gew. = 0,842 bei 16,2° (gegen Wasser von 17,5°). Wenig löslich in Wasser. Nimmt direkt Brom auf; die Verbindung $C_6H_{12}Br_2O$ ist sehr unbeständig.

Acetat $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 147—148°.

...r Körper $C_9H_{18}O$ oder $(C_9H_{18}O)_x$ entsteht bei der trockenen Destillation von Car-...wachs (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62°; Siedep.: ...54°. Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter ...säure eine krystallisirbare Säure $C_{27}H_{54}O_2$ (Schmelzp.: 62°).

...s **krystallinische Acetat** schmilzt bei 57°.

...ohole $C_9H_{18}O$.

...iäthylallylcarbinol $(C_2H_5)_2.C(C_3H_5).OH$. *Bildung.* Aus Diäthylketon, Jodallyl ...nk (SAYTZEW, SCHIROKOW, *Ж.* 10, 393; *A.* 196, 113). — Riecht campherartig. ...: 156° bei 726,7 mm; spec. Gew. = 0,8891 bei 0°; = 0,8711 bei 20° (gegen Wasser ...). Absorbirt Brom. Wird vom Chromsäuregemisch zu Diäthylketon, CO_2, Essig- ...nd Propionsäure oxydirt. Mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und β-Diäthyläthylen-...ure $C_7H_{14}O_3$.

...ethylallylpropylcarbinol $(CH_3)(C_3H_7)(C_3H_5).C.OH$. *Bildung.* Aus Methyl-...eton $CH_3.CO.C_3H_7$, Jodallyl und Zink (ZEMLJANICIN, *Ж.* 11, 401). — Campher-...echende Flüssigkeit. Siedep.: 159—160° bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,8486 bei ... 0,8345 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in ...lte, zu Methylpropylketon, CO_2 und β-Methylpropyläthylenmilchsäure $C_7H_{14}O_3$

...hole $C_{10}H_{20}O$.

...llyldipropylcarbinol $C_3H_5.(C_3H_7)_2.C(OH)$. *Bildung.* Aus Butyron $(C_3H_7)_2.CO$, ...l und Zink (P. u. A. SAYTZEW, *Ж.* 10, 339; *A.* 196, 109). — Flüssig; Siedep.: ...D.) bei 769 mm; spec. Gew. = 0,8602 bei 0°, = 0,8427 bei 24° (gegen Wasser ...). Mischt sich nicht mit Wasser. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch ent-...Butyron, CO_2, Propionsäure und Buttersäure, während mit $KMnO_4$ Oxalsäure und ...pyläthylenmilchsäure $C_8H_{16}O_3$ erhalten werden (SCHIROKOW).

...etat $C_{10}H_{19}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 210° (i. D.) bei 751,2 mm; spec. Gew. = 0,8903 ... = 0,8733 bei 21° (gegen Wasser von 0°).

...ditionsprodukt $C_{10}H_{20}O.Br_2$.

...m S. 103 beschriebenen **Isocaprinalkohol** kommt wohl eher die Formel $C_{10}H_{20}O$ ...er durch Oxydation in eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeht (BORODIN, *B.* 5, 481).

...nthol $C_{10}H_{20}O$. Siehe Campherarten.

...hol $C_{15}H_{30}O$ (?).

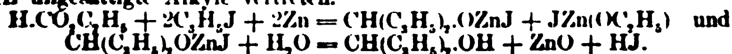
...rkommen. Der in kaltem Aether leicht lösliche Antheil des **Wachses** von Ficus ...lua entspricht der Formel $C_{15}H_{30}O$ (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Warzenförmige ...le (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 73°.

...hol $C_{24}H_{48}O$.

...rosin. *Vorkommen.* Auf der Rinde des violetten Zuckerrohrs (AVEQUIN, *A.* ...; DUMAS, *A.* 37, 222; LEWY, *A. ch.* [3] 13, 451). — Krystallisirt aus Alkohol in ...n. Schmelzp.: 82°; spec. Gew. = 0,961 bei 16°. Löst sich nicht in kaltem ..., leicht in kochendem. Wenig löslich in kochendem Aether, fast gar nicht in ... Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250° krystallinische Cerosinsäure ...(?), die bei 93,5° schmilzt.

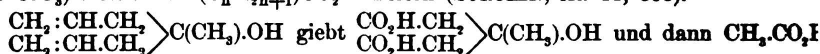
VI. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

...gebromte Allylalkohol $C_3H_4Br.OH$ verliert beim Behandeln mit Aetzkali HBr ...t in Propargylalkohol C_3H_4O über. Den Bromiden $C_nH_{2n-1}Br_3$ wird durch ...ches Kali ebenfalls Bromwasserstoff entzogen unter Bildung von $C_nH_{2n-2}Br_2$. ...an auf Letztere noch einmal alkoholisches Kali einwirken, so entstehen entweder ... Aether $C_nH_{2n-2}Br.OC_2H_5$ oder die Aether $C_nH_{2n-3}.OC_2H_5$.
...hole $C_nH_{2n-2}O$ entstehen ferner bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink ...sättigten Alkyljodüren auf Ameisensäure- oder Essigsäureester und Zerlegen des ...produktes mit Wasser. Es wird hierbei der doppelt gebundene Sauerstoff im ...durch ungesättigte Alkyle vertreten.



$$H.CO_2C_2H_5 + 2C_3H_5J + 2Zn = CH(C_3H_5)_2.OZnJ + JZn(OC_2H_5) \quad \text{und}$$
$$CH(C_3H_5)_2OZnJ + H_2O = CH(C_3H_5)_2.OH + ZnO + HJ.$$

Die Alkohole $C_nH_{2n-2}O$, sowie ihre Aether, nehmen direkt 4 Atome **Brom auf.** jenigen von ihnen, welche die Gruppe C : CH enthalten, erzeugen **in ammoniakal** Silber- oder Kupferoxydullösung Niederschläge, ganz analog den Carbüren C_nH_{2n-2} Oxydation der tertiären Alkohole $(C_nH_{2n-1})_2.(C_nH_{2n+1}).C.(OH)$ erfolgt in der Weise die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung losgelöst werden. Es ent zunächst (mit $KMnO_4$) zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, welche bei weiterer Oxy (mit CrO_3) Fettsäuren $(C_nH_{2n+1})CO_2H$ liefern (SOROKIN, Ж. 11, 393).



$$\begin{matrix}CH_2:CH.CH_2\\CH_2:CH.CH_2\end{matrix}\rangle C(CH_3).OH \text{ giebt } \begin{matrix}CO_2H.CH_2\\CO_2H.CH_2\end{matrix}\rangle C(CH_3).OH \text{ und dann } CH_3.CO_2I$$

Mit den Alkoholen $C_nH_{2n-2}O$ isomer ist eine Reihe alkoholartiger Körper, aber eine ringförmige Struktur zuzuschreiben ist. Es gehören hierher Borneol (B Campher) und verschiedene ätherische Oele. Diese verbinden sich nicht direkt mit Sie sind als Additionsprodukte aromatischer Körper zu betrachten und bei den Ca arten beschrieben.

1. Propargylalkohol $C_3H_4O = CH : C.CH_2.OH$.

Bildung. β-Bromallylalkohol (S. 353) wird mit festem Kali und wenig Was kocht. Man sättigt hierauf das Kali mit CO_2 und destillirt mit Wasser. Au Destillat wird der Alkohol durch Pottasche abgeschieden und über CaO entwässert (H A. 5, 569). — Angenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 114—115°; spec. Gew. = bei 21°. In Wasser löslich. Giebt in ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen zeisig Niederschlag $(C_3H_3O)_2Cu_2$, der beim Erhitzen explodirt und mit verdünnten Säure pargylalkohol regenerirt. Die Silberverbindung $C_3H_3AgO_2$ ist weiſs.

Propargylalkohol verbindet sich lebhaft mit Baryt zu $(C_3H_3O)_2Ba.C_3H_4O$. Blättchen. — Beim Erhitzen mit Aetzkali zerfällt der Alkohol glatt in Ameisensäu Acetylen. Er verbindet sich direkt mit Brom und mit HBr zu Bromallylalkohol.

Chlorid C_3H_3Cl. *Bildung.* Aus $C_3H_3.OH$ und PCl_3 (HENRY, B. 8, 39 Siedep.: 65°; spec. Gew. = 1,0454 bei 5°.

Bromid C_3H_3Br. *Bildung.* Aus $C_3H_3.OH$ und PBr_3, neben $C_3H_4Br_2$ (HEN 6, 728). — Siedep.: 88—90°; spec. Gew. = 1,52 bei 20°, = 1,59 bei 11°. Verbind mit Brom zu $C_3H_3Br_3$ und $C_3H_3Br_5$ (S. 320) (HENRY, B. 7, 761).

Jodid C_3H_3J. *Bildung.* Aus $C_3H_3.OH$, Jod und rothem Phosphor. — Krys aus Alkohol in feinen Nadeln. Bräunt sich am Lichte. Schmelzp.: 48—49°. flüchtig.

Methyläther $C_3H_3.OCH_3$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$, Holzgei Aetzkali (LIEBERMANN, A. 135, 287). Durch Kochen von $C_3H_5Br_2.OCH_3$ (aus Meth äther und Brom) mit alkoholischem Kali (HENRY, B. 5, 455). — Siedep.: 61—62° Gew. = 0,83 bei 12,5°. Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen citronen gallertartigen Niederschlag $C_3H_2Ag.OCH_3$, aus dem durch Behandeln mit einer l von Jod in Jodkalium

Methyljodpropargyläther $C_3H_2J.OCH_3$ entsteht. Dieser bildet Nadeln, gegen + 12° fest bleiben.

Aethyläther $C_3H_3.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim mehrstündigen Kochen von Tr hydrin $C_3H_5Br_3$ (S. 320) oder Brompropylenbromid $C_3H_5Br.Br_2$ (LIEBERMANN, . 278), Trichlorhydrin (BAEYER, A. 138, 196), Chlorpropylenbromid oder Chlordibrom $C_3H_5ClBr_2$ (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 372), Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ oder Allylendi $C_3H_4.Br_2$ (LIEBERMANN, KRETSCHMER, A. 158, 230) mit alkoholischem Kali. — *Da lung.* Man kocht Tribromhydrin mit stark überschüssigem Aetzkali, aber nur so viel A dass dieser zur Lösung des Kalis in der Siedehitze eben hinreicht. Hierauf wird d und der zuerst übergehende Alkohol mit $AgNO_3$ gefällt. Den Silberniederschlag übergie mit NH_3, wäscht mit H_2O und destillirt ihn mit verd. H_2SO_4 (L., K.). — Aethyldi hydrin $C_3H_5Br_2.OC_2H_5$ (aus Aethylallyläther und Brom) wird mit alkoholischem Aetzk kocht (HENRY, B. 5, 274). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80° (L., K.) Gew. = 0,83 bei 7° (H.). Etwas in Wasser löslich, in allen Verhältnissen in A Zerfällt leicht beim Erhitzen mit 1procentiger Schwefelsäure auf 140° in Weingei Propargylalkohol (ELTEKOW, B. 10, 1903). Verbindet sich direkt mit Brom zu dibromallyläther $C_3H_3Br_2.OC_2H_5$, welcher beim Behandeln mit Natriumamalgam in holischer Lösung wieder in $C_3H_3O.C_2H_5$ übergeht.

$(C_3H_2Ag.OC_2H_5)_2.AgNO_3$. *Darstellung.* Eine concentrirte $AgNO_3$-Lösung wird weise in die alkoholische Lösung des Aethylpropargyläthers gegossen. — Krystallflitter. l in sehr viel Alkohol. Geht durch Ammoniak in die amorphe Verbindung C_3H_2Ag über. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von AgCl wird durch Aethylproparg

ßer, käsiger Niederschlag $(C_3H_2AgO.C_2H_5)_2.AgCl$ gefällt, dem durch NH_3 alles ntzogen werden kann. — $(C_3H_2OC_2H_5)_2.Cu_2$. Amorpher, gelber Niederschlag.

: amorphe Silberverbindung $C_3H_2Ag.OC_2H_5$ giebt, beim Behandeln mit einer Lösung l in KJ, den bei niederer Temperatur krystallisirenden **Aethyljodpropargyläther** C_2H_5. Beim Vermischen des Silbersalzes mit ätherischer Jodlösung entsteht öliger **ltrijodallyläther** $C_3H_2J_3.OC_2H_5$.

amyläther $C_3H_3.OC_5H_{11}$. — Siedep.: 140—145°; spec. Gew. = 0,84 bei 12° *r, B.* 5, 455).

sigsäurepropargylester $C_3H_3.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Propkohol (HENRY, *B.* 6, 729). — Siedep.: 124—125°; spec. Gew. = 1,0031 bei 12°.

tinylalkohol C_5H_8O.

thylpentinyläther $C_5H_7O.C_2H_5$ entsteht beim Behandeln von Aethyl-Bromläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (S. 354) mit alkoholischem Kali bei 150—160° (REBOUL, 86). — Flüssig; Siedep.: 125—130°. Leichter als Wasser. Verbindet sich lebt Brom, Jod und Haloïdsäuren.

lylcarbinol $C_7H_{12}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.CH(OH)$.

ldung. Aus Ameisensäureäthylester, Jodallyl und Zink (M. SAYTZEW, *A.* 185, ch aus Ameisenester, Jodallyl, Jodäthyl und Zink (KANONNIKOW, A. SAYTZEW, 148). — *Darstellung.* 1 Vol. Ameisenester und 2 Vol. Jodallyl werden allmählich schüssiges Zink gegossen. Die Mischung bleibt über Nacht bei 0° stehen und wird dann ser destillirt. Das ölige Destillat wird über Pottasche entwässert.

matisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 151° (cor.); spec. Gew. = 0,8758 bei 0°; 44 bei 12° (H_2O von 0° = 1). In Wasser beinahe unlöslich. Wird von Chrommisch zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Der Alkohol, sowie seine Aether, versich direkt mit 4 At. Brom.

lorid $C_7H_{11}.Cl$. *Bildung.* Aus Diallylcarbinol und PCl_5. — Terpentinartig le Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 144°. Zerfällt mit alkoholischem HCl und Hepton C_7H_{10}.

thyläther $CH_3.C_7H_{11}O$. Siedep.: 135—136° bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,8258 = 0,8096 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Wird von verdünnter Chamäleonlösung Kälte zu β-Methoxylglutarsäure $CH_3O.CH(CH_2.CO_2H)_2$ oxydirt (RIABININ, Ж.).

thyläther $C_2H_5.C_7H_{11}O$. Siedep.: 143—144° bei 759 mm; spec. Gew. = 0,8218 = 0,8023 bei 20° (gegen Wasser von 0°) (RIABININ). Nimmt direkt 4 Atome uf.

sigsäureester $C_7H_{11}.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus dem Alkohol und Essigsäured bei 160°. — Siedep.: 169,5° (cor.); spec. Gew. = 0,9167 bei 0°; = 0,8997 bei egen Wasser von 0°).

trabromid $C_7H_{12}O.Br_4 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.CH(OH)$. *Bildung.* Aus Diallyl- l und Brom. — Nicht flüchtiges Oel. — Versetzt man eine ätherische Lösung des ers mit (4 At.) Brom, so entsteht die syrupartige Verbindung $C_7H_{11}Br_4.C_2H_3O_2$. kann durch Silberacetat der Ester $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$ erhalten werden.

hyldiallylcarbinol $C_8H_{14}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.C(CH_3).OH$.

ldung. Durch Kochen von 1 Mol. Essigsäureäthylester und 2 Mol. Jodallyl mit d Destilliren des Produktes mit Wasser (SOROKIN, *A.* 185, 169; Ж. 9, 12). — : 158,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8638 bei 0°; = 0,8523 bei 13° (gegen H_2O von 0°). m Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von $KMnO_4$ zu CO_2 und xylglutarsäure $C_6H_{10}O_5$ (SOROKIN, Ж. 11, 388).

igsäureester $C_8H_{13}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 177,3° (cor.); spec. Gew. = 0,8997 bei 0°; 72 bei 15° (gegen H_2O von 0°).

rabromid $C_8H_{14}Br_4O = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.C(CH_3).OH$.

hole $C_{10}H_{18}O$.

valerylenhydrat (?) $C_{10}H_{18}O$. *Bildung.* Man schüttelt Valerylen C_5H_8 mit säure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, fügt hinzu und trocknet die ölige Schicht über KHO oder K_2CO_3 (REBOUL, *A.* 143, Stark riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175—177°. In Wasser unlöslich. REBOUL Körper für einen Aether $(C_5H_9)_2O$.

2. **Diallylpropylcarbinol** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Aus (norm.) Butte äthylester, Jodallyl und Zink (P. und A. SAYTZEW, *Ж.* 10, 272; *A.* 193, 362). — S 194° bei 756,7 mm; spec. Gew. = 0,8707 bei 0°; = 0,8564 bei 20° (gegen Wasser v Zersetzt sich bei öfterem Destilliren unter Wasserabscheidung. Bei der Oxydati Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure, Buttersäure u. a. Säuren. Unlös Wasser. Verbindet sich begierig mit Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindu

3. **Diallylisopropylcarbinol** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Aus Isobutte äthylester, Jodallyl und Zink (RIABININ, SAYTZEW, *Ж.* 11, 29; *A.* 197, 70). — l Siedep.: 182—185° (i. D.); spec. Gew. = 0,8647 bei 0°; = 0,8512 bei 20° (gegen von 0°). Oxydirt sich beim Stehen an der Luft. Giebt beim Kochen mit Chro gemisch CO_2 und Essigsäure.

VII. Alkohol $C_nH_{2n-4}O$.

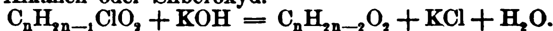
Anthemol $C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen. Der über 220° siedende Antheil des römischen Kamillenöls aus dem Angelika- und Tiglinsäureester des Anthemols (KOEBIG, *A.* 195, 104). — campherartig riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 213,5—214,5' vom Chromsäuregemisch sehr lebhaft angegriffen und zu CO_2 und Wasser ve Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen p-Toluylsäure und Terepht

Acetat $C_{10}H_{15}.C_2H_3O_2$. Dickflüssig. Siedep.: 234—236°. Wird von Kalil Essigsäure und Anthemol zerlegt.

VIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen bei der Zersetzung der subs Fettsäuren durch Alkalien oder Silberoxyd.



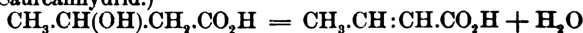
$$C_nH_{2n-1}ClO_2 + KOH = C_nH_{2n-2}O_2 + KCl + H_2O.$$

Schon beim Kochen mit viel Wasser spaltet sich ein kleiner Theil der mor tuirten Fettsäuren in Haloïdwasserstoff und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. Eine zweit meine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ besteht im Entziehen der Eleme Wassers aus den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3 = C_nH_{2n-1}(OH)O_2$.

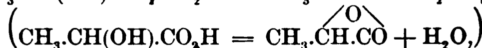


$$C_4H_8O_3 = C_4H_6O_2 + H_2O.$$

Man bewirkt die Wasserentziehung durch Destillation der Säure, vorausgeset die Hydroxylgruppe nicht neben dem Carboxyl gelagert ist. (In letzterem Fa steht meist ein Säureanhydrid.)



$$CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H = CH_3.CH:CH.CO_2H + H_2O$$



$$\left(CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.\overset{\frown O \frown}{CH.CO} + H_2O,\right)$$

Oder man behandelt die Ester der Oxysäuren mit PCl_5.

Die höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ (von $C_{15}H_{28}O_2$ an) finden sich, g die höheren Fettsäuren, an Glycerin gebunden in Fetten pflanzlichen und thierisc sprungs. Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ verbinden sich direkt mit Chl Brom. Wasserstoff wird von ihnen nicht immer direkt aufgenommen. Dagegen es meist Haloïdsäuren (besonders HBr und HJ) an sie anzulagern, wenn ma schüssige und höchst concentrirte Haloïdsäuren anwendet.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ viel A mit den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Die niederen Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ sind un flüchtig, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Mit steigendem Molekular erhebt sich der Siedepunkt und nimmt die Löslichkeit in Wasser ab. Gleichzei mindert sich das specifische Gewicht.

Die kohlenstoffreichen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind nicht unzersetzt flüchtig Wasser unlöslich. Bemerkenswerth ist, dass die natürlich vorkommenden letzten der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ durch wenig salpetrige Säure in isomere, krystallisirte Säure geführt werden. Auch ist für sie charakteristisch die Löslichkeit ihrer Bleisalze in (Unterschied und Trennung von den höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$).

A e t h e r i f i k a t i o n der ungesättigten Säuren siehe S. 184.

1. **Akrylsäure** $C_3H_4O_2 = CH_2:CH.CO_2H$.

Bildung. Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A.* 114, 204); Destillation von hydrakrylsauren Salzen (BEILSTEIN, *A.* 122, 372); aus β-Jodpropi und alkoholischem Kali (SCHNEIDER, ERLENMEYER, *B.* 3, 339); aus β-Dibrom

mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 241); aus Allylendichlorid $_4$ (aus Butyrchloral) und Wasser bei 180° (?) (PINNER, *B.* 7, 66). — *Darstellung.* m Aldehyd (Akroleïn) und Ag_2O (REDTENBACHER, *A.* 47, 125). Akroleïn im 3 fachen n Wasser gelöst, wird allmählich auf in Wasser vertheiltes Silberoxyd gegossen. Hierd die Gefäfse vor Licht zu schützen. Man erhitzt zum Sieden, versetzt mit Na_2CO_3 bis alischer Reaktion, verdampft zur Trockne und destillirt mit Schwefelsäure (CLAUS, *A. Spl.*). Die freie Säure erhält man durch Behandeln des mit gleichviel Sand gemischten Bleibei 170°, mit trocknem Schwefelwasserstoff. — β-Jodpropionsäure wird mit der äquivalenten PbO innig gemischt, das Gemenge mit etwas PbO überschichtet und über freiem Feuer rt (WISLICENUS, *A.* 166, 2).

echend nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch; zt bei + 7—8°; Siedep.: 140° (LINNEMANN, *A.* 171, 294). Mit Wasser in jedem ltnisse mischbar. Wird von Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 125, 317) und ebenso Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt. Zerbeim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Essigsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, Beim Oxydiren mit Chromsäure oder Salpetersäure wird keine Essigsäure gebildet EMANN). Verbindet sich direkt mit Brom zu αβ-Dibrompropionsäure, mit HJ bei u β-Jodpropionsäure (WISLICENUS, *A.* 166, 1). Beim Sättigen der alkoholischen g von Akrylsäure mit Salzsäure entsteht β-Chlorpropionsäureester (LINNEMANN, , 96). Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu Chlormilchsäure.

alze: CLAUS; CASPARY, TOLLENS. — $NaC_3H_3O_2$. Mikroskopische Nadeln; 100 Thl Alkohol (von 99 %) lösen 0,7 Thl. Salz (ZOTTA, *A.* 192, 105). Leicht löslich in 80 pron Alkohol. Schmilzt über 250° unter Zersetzung (LINNEMANN). Geht beim Erhitzen serigem Natron auf 100° in Hydrakrylsäure und Aethylenmilchsäure über (LINNEMANN, 095). — KĀ. Sehr zerfliefslich (CL.). — $CaĀ_2$. Nadeln (C., T.). — $SrĀ_2$. Sehr lösleine, rhombische Tafeln (C., T.). — $ZnĀ_2$. Kleine Schüppchen (Cl.). — $PbĀ_2$. GlänNadeln (charakteristisch), löslich in Alkohol. — AgĀ. Wird durch Fällen als käsiger chlag erhalten, der aus kochendem Wasser in Prismen krystallisirt.

ethylester $CH_3.C_3H_3O_2$. *Bildung.* Aus αβ-Dibrompropionsäureester mit Zink chwefelsäure. — Siedep.: 80—85° (CASPARY, TOLLENS).

ethylester $C_2H_5.C_3H_3O_2$. *Darstellung.* Wie der Methylester. — Siedep.: 101—102°; Gew. = 0,9252 bei 0°; = 0,9136 bei 15° (CASPARY, TOLLENS).

llylester $C_3H_5.C_3H_3O_2$. Siedep.: 119—124° (CASPARY, TOLLENS).

ldehyd der Akrylsäure (Akroleïn) $C_3H_4O = CH_2{:}CH.CHO$ (GEUTHER, CART- *A.* 112, 1; GEUTHER, HÜBNER, *A.* 114, 35). *Bildung.* Aus Glycerin durch rentziehung. $C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O$; daher auch bei der trocknen Destillation tte. — Bei der Destillation von Acetonbromid $C_3H_6O.Br_2$ (LINNEMANN, *A.* 125, us Dijodaceton und AgCy (SIMPSON, *Z.* 1867, 376). Beim Verpuffen von 10 Vol. en mit 62—65 Vol. Sauerstoff im Eudiometer (MEYER, *J. pr.* [2] 10, 113). — *llung.* Man destillirt 1 Thl. möglichst wasserfreies Glycerin mit 2 Thln. $KHSO_4$ und as Destillat, über viel $CaCl_2$, in einer im Kältegemisch befindlichen Vorlage auf (ARON- *A. Spl.* 3, 180).

ufserst heftig riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. — Siedep.: Löslich in 2—3 Thln. Wasser. Wandelt sich leicht in ein amorphes (isomeres?) Disakryl) um, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien löst. Oxych leicht an der Luft zu Akrylsäure; reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. rsäure (spec. Gew. = 1,2) oxydirt zu Glykol- und Oxalsäure (CLAUS, *A. Spl.* 2, Wird von Zink und Salzsäure zu Allylalkohol und Akropinakon $C_6H_{10}O_2$ reduCl$_5$ erzeugt Allylidenchlorid $C_3H_4Cl_2$ neben isomerem β-Epidichlorhydrin und iorhydrin $C_3H_5Cl_3$. Verbindet sich mit trocknem Salzsäuregas zu β-Chlorproaldehyd. Salzsäuregas in ein Gemisch von Akroleïn und absolutem Alkohol , bildet Diäthylchlorhydrin $C_3H_5Cl(OC_2H_5)_2$ (ALSBERG, *J.* 1864, 495).

olymere Modifikationen. 1. Metakroleïn. *Bildung.* Beim Erwärmen von propionsäurealdehyd (salzsaures Akroleïn) mit gleich viel festem Kali (nicht Na- — Gewürzhaft riechende Krystalle; Schmelzp.: 50°. Geht beim Destilliren zum n Akroleïn über. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem . sehr wenig löslich in heifsem, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Reducirt enig die ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. s Salzsäuregas verbindet sich mit Metakroleïn zu β-Chlorpropionaldehyd, beim en mit wässriger concentrirter Salzsäure geht es in gewöhnliches Akroleïn über. zeugt Allylidenchlorid.

Disakryl (siehe oben).

3. Akroleïnharz (G., C.). Durch 8tägiges Erhitzen von Akroleïn mit 2—3 Vol. Wasser auf 100° wird ein braunes Harz gebildet, das bei 60° zu schmelzen beginnt. Es löst sich nicht unbedeutend in heifsem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Entwickelt bei 100° Akroleïn.

4. Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ (CLAUS, *A. Spl.* 2, 120). *Bildung.* Aus Akroleïn und alkoholischem Kali, auch durch wässriges Kali oder Ag_2O und Akroleïn. — Gelb, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol oder Aether. Reagirt schwach sauer. — $Na.C_{18}H_{23}O_6$. Braun, amorph. — $Ca(C_{18}H_{23}O_6)_2$. Gelber, flockiger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich; es wird durch CO_2 zersetzt.

Akroleïnammoniak $C_6H_9NO + {}^1/_2H_2O$ (HÜBNER, GEUTHER). *Darstellung.* Die Dämpfe des rohen Akroleïns werden in conc. wässriges Ammoniak geleitet, das überschüssige Ammoniak durch Verdunsten bei gelinder Wärme entfernt und der Rückstand mit Aetheralkohol gefällt (CLAUS, *A.* 130, 186). — Roth, amorph. Löst sich nicht in kaltem Alkohol oder Aether, schwer in heifsem Alkohol, leicht in Wasser oder Säuren. Zerfällt bei der trockenen Destillation zunächst in eine nicht flüchtige, sauerstoffhaltige Base (CLAUS, *A.* 158, 222) und dann in Pikolin und Wasser (BAEYER, *A.* 155, 283). — Akroleïnammoniak verbindet sich direkt mit Säuren zu amorphen braunen Salzen.

$(C_6H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Akrothialdin $C_9H_{13}NS_2.5H_2O$ (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 29). *Bildung.* Aus Akroleïn und wässrigem Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)HS$, bei 0°. — Undeutlich krystallinisch, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, sehr wenig löslich in CS_2. Verliert im Vacuum $2H_2O$.

Thiocarbaminsaures Diallylidenammonium $NH_2.CS_2.N(C_3H_4)_2$ (MULDER, *A.* 168, 237). *Bildung.* Aus thiocarbaminsaurem Ammoniak und wässriger Akroleïnlösung. — Amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Sulfoakroleïnschwefligsaures Natrium $C_3H_4O.2NaHSO_3 = CH_3.CH(NaSO_3).CH(OH)(NaSO_3)$. *Bildung.* Aus Akroleïn und $NaHSO_3$ (MÜLLER, *B.* 6, 1445). — Krystallwarzen; entwickelt mit Säuren SO_2, aber kein Akroleïn. Durch NH_3 und $BaCl_2$ wird nur die Hälfte der schwefligen Säure als $BaSO_3$ gefällt; es bleibt der Aldehyd der α-Sulfopropionsäure (Akroleïnsulfonsäure). Natriumamalgam führt die sulfoakroleïnschweflige Säure in Oxypropansulfonsäure über. Silberoxyd oxydirt zu α-Propionsulfonsäure.

Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH(OH)(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Akroleïn und Natrium-Alkoholat (S. 267).

Akroleïnchloräthyl $CH_2:CH.CH\langle^{Cl}_{OC_2H_5}$ (Siedep.: 115—120°) und **Akroleïnacetal** $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep.: 140—145°) entstehen bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ bei 120° (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 181).

Akroleïnchloracetyl $C_3H_4O.2C_2H_3OCl$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Chloracetyl bei 100° (ARONSTEIN). — Siedep.: 140—145°.

Essigsaures Akroleïn $C_3H_4O.C_4H_6O_3$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Essigsäure-Anhydrid bei 100° (HÜBNER, GEUTHER). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,076 bei 2°.

α-Chlorakrylsäure $C_3H_3ClO_2 = CH_2:CCl.CO_2H$. *Bildung.* α-Dichlorpropionsaures Silber zerfällt beim Kochen glatt in AgCl und α-Chlorakrylsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1879; 10, 265, 1948); $CH_3.CCl_2.CO_2Ag = AgCl + CH_2:CCl.CO_2H$. Man destillirt und rektificirt die Säure über wasserfreiem Kupfervitriol. — Siedet nicht unzersetzt bei 176 bis 181°. In Wasser, Alkohol, Aether, in jedem Verhältniss löslich. Durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser geht die Säure in Brenztraubensäure über. $CH_2:CCl.CO_2Ag + H_2O = CH_3.CO.CO_2H + AgCl$. Durch Natriumamalgam wird sie in Propionsäure übergeführt. Mit conc. HCl auf 120—150° erhitzt, geht sie in α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO_2H$ über. Mit Alkohol und HCl erhält man direkt α-Dichlorpropionsäureester.

Salze: BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 1951. Die Salze zersetzen sich, beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösungen, unter Abspaltung von Chlormetall und Bildung syrupöser Körper. — $NaC_3H_2ClO_2 + H_2O$. Lange flache Nadeln. — $K\bar{A} + H_2O$. Tafeln und Prismen; in Wasser sehr leicht löslich. — $Ca\bar{A}_2 + 7H_2O$. Pulver. Wird aus wässriger Lösung durch absoluten Alkohol, als Pulver mit $2H_2O$ gefällt. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung gallertartig zurück. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt. — $Ag\bar{A}$. In Wasser reichlich löslich; kleine Blättchen. Aeufserst leicht zersetzbar.

β-Chlorakrylsäure $CHCl:CH.CO_2H$. *Bildung.* Trichlormilchsäureester geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung in β-Chlorakrylsäureester

[illegible]NER, A. 179, 85). Bei anhaltendem Behandeln einer alkoholischen Lösung von d mit Zink und Salzsäure (WALLACH, A. 193, 28). Beim Kochen des β-Dichlorsäurechlorids mit alkoholischem Kali (WERIGO, MELIKOW, B. 10, 1499). — Blätter; p.: 84—85° (WALLACH); Schmelzp.: 64—65° (WERIGO, MELIKOW). Verbindet HCl bei 100° zu β-Dichlorpropionsäure. Identisch mit α-Chlorakrylsäure (?). Das [illegible]salz zersetzt sich beim Abdampfen (P.). Nach WALLACH (A. 203, 94) bleibt akrylsäure beim Erhitzen mit Baryt auf 130° unzersetzt.

$C_3H_2ClO_2$. Nadeln (WALLACH).

thylester $C_2H_5.C_3H_2ClO_2$. Siedep.: 143—145° (WALLACH).

Dichlorakrylsäure $C_3H_2Cl_2O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von kalten, wässlkalien auf Mucochlorsäure. $C_4H_2Cl_2O_3 + H_2O = C_3H_2Cl_2O_2 + CH_2O_2$ (Ameisen-BENNETT, HILL, B. 12, 656). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 85—86°. [illegible]tigt sich rasch an der Luft. In Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ sehr leicht lös[illegible]hwer in kaltem Schwefelkohlenstoff. Verbindet sich nicht mit Brom. Zerfällt [illegible]chen mit Barytwasser in CO_2, Chloracetylen C_2HCl und Malonsäure $C_3H_4O_4$.

HCl_2O_2. — $CaA_2 + 3H_2O$. Sehr lösliche Nadeln. — $BaA_2 + H_2O$. Rhombische Blätt[illegible]lich in etwa 16 Thln. kaltem Wasser. — AgA.

Dichlorakrylsäure $CCl_2:CH.CO_2H$ (?). Entsteht, neben β-Monochlorakrylsäure, Reduktion von Chloralid mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WAL[illegible] 193, 20). Man erhält eine gröfsere Ausbeute an Säure, wenn man nicht alles [illegible]dte Chloralid zersetzt (WALLACH, A. 203, 84). Man destillirt den Alkohol und [illegible]erarten ab, versetzt den aus Zinksalzen bestehenden Rückstand mit conc. HCl [illegible]üttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, aus dem [illegible]stalle ausscheiden, die man in Chloroform löst. Es scheidet sich β-Dichlorakryl[illegible]erst ab. — Feine Nadeln oder monokline Prismen (aus Chloroform). Sehr flüch[illegible]etzt sich aber beim Destilliren. Schmelzp.: 76—77°. Ueber den Schmelzpunkt [illegible] erhitzt, dann langsam auf 60° und hierauf rasch abgekühlt, erniedrigt die Sub[illegible]ren Schmelzpunkt auf 63—64°. Beim Aufbewahren erhöht sich aber dieser punkt wieder auf 76—77°. Sehr schwer löslich in Wasser, ungemein leicht lös-Aether und $CHCl_3$. Beim Erhitzen des Aethylesters der Säure mit Ag_2O auf 125° [illegible]seifen des Rückstandes mit Aetzkalk entsteht Malonsäure. Die Säure und [illegible]er nehmen direkt kein Brom auf. — Die Säure wird von Wasser bei 150—200° [illegible]gegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Baryt in Chloracetylen C_2HCl, HCl [illegible], offenbar unter vorangehender Bildung von Chlorpropiolsäure C_3HClO_2.

HCl_2O_2. Tafeln. — $CaA_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $BaA_2 + 2H_2O$. Tafeln (A. 203, 85). — [illegible]$2H_2O$. Lange Krystalle. — AgA. Nadeln.

thylester $C_2H_5.C_3HCl_2O_2$. Siedep.: 173—175°. Wird durch Schütteln mit Kalkleicht verseift.

lorid $C_3HCl_2O.Cl$. Siedet über 145°.

id $C_3HCl_2O.NH_2$. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in Nadeln. Schmelzp.: 112—113°.

Bromakrylsäure $CH_2:CHBr.CO_2H$ (PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 333). *Bildung.* [illegible]chen von (1 Mol.) α-Dibrompropionsäure mit (3 Mol.) alkoholischem Kali. — [illegible]aklige Tafeln. Schmelzp.: 69—70°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zer[illegible] beim Aufbewahren unter Abgabe von HBr. Geht beim Erhitzen mit rauchen[illegible]mwasserstoffsäure auf 100° in αβ-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBrCO_2H$ über.

H_2BrO_2. Rhombische Tafeln.

romakrylsäure $CHBr:CH.CO_2H$ (WAGNER, TOLLENS, A. 171, 340). Identisch [illegible]-Säure (WALLACH, A. 193, 57). *Bildung.* Aus αβ-Dibrompropionsäure (die weit als α-Dibrompropionsäure zerfällt) und alkoholischem Kali. *Darstellung.* 23 g [illegible] 87 procentiges KHO werden in 200 g Alkohol (90%) gelöst, die Lösung vom Boden[illegible]gossen und 40 g αβ-$C_3H_4Br_2O_2$ zugesetzt. Man kocht auf und filtrirt noch warm. Beim [illegible]krystallisirt $KC_3H_2BrO_2$, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die freie [illegible]innt man aus dem Kaliumsalz durch Versetzen mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether. [illegible]nwirkung des Kalis auf Dibrompropionsäure eine zu heftige, so erhält man statt β-Akryl[illegible] Gallerte von α-Akrylcolloid $(C_3H_4O_2)_x$. Der Körper ist unlöslich in Wasser, und Aether, löst sich in concentrirter NH_3 und wird daraus durch HCl nicht gefällt [illegible]357). — Grofse quadratische Tafeln. Schmelzp.: 69—70°. Zersetzt sich beim [illegible]n. Geht beim Aufbewahren am Lichte in einen braunschwarzen, in Wasser, und Alkalien leicht löslichen Syrup über, unter Abgabe von HBr. Beim Stehen [illegible]efelsäure, auch unter Abschluss des Lichtes, entsteht β-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_2)_x$, [illegible]e Masse, die sich leicht in conc. NH_3 löst und daraus durch Säuren in Flocken

gefällt wird (W., T., *A.* 171, 357). — β-$C_3H_3BrO_2$ verbindet sich mit rauchende bei 100° zu β-Dibrompropionsäure.

$NH_4.C_3H_2BrO_2$. Blättchen. — NaĀ + H_2O. Sehr leicht lösliche Warzen. — KĀ. Recht Blätter, löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $CaĀ_2$ + $4H_2O$. Seidenglänzende Nad $SrĀ_2$ + H_2O (?) — $BaĀ_2$ + $4H_2O$. Mikroskopische rhombische Tafeln, in Alkohol und Wasser, leicht löslich. — $ZnĀ_2$. Mikroskopische Tafeln; schwer löslich in Alkohol. — Blättchen. — AgĀ. Glänzende Blättchen, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2BrO_2$. Siedep.: 155—158,5. Geht beim Erwärmen un gabe von C_2H_5Br in γ-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_x$ über, ein amorpher Körper, d nicht in NH_3 auflöst, sondern darin nach längerer Zeit zu einer schleimigen, in unlöslichen, Masse aufschwillt.

β-Bromakrylsäure CHBr:CH.CO_2H entsteht aus Tribrommilchsäure-Trichlo denester bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (WALLACH, *A.* 193, 55). — Nadeln. Schmelzp.: 115—116°.

β-Dibromakrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Mucobr $C_4H_2Br_2O_3$ in mit Wasser angerührtes Barythydrat (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1673). C_4I + H_2O = $C_3H_2Br_2O_2$ + CH_2O_2 (Ameisensäure). Aus Brompropiolsäure C_3HBr HBr (HILL, *B.* 12, 660). — Beim Kochen von Tribrombernsteinsäure mit Wasser *A.* 195, 70). $C_4H_3Br_3O_4$ = CO_2 + HBr + $C_3H_2Br_2O_2$. — Kleine rhombische Schmelzp.: 85—86°; siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243—250° (P.). 1(der wässrigen Lösung halten bei 20° 3,355 Thle. Säure (P.) Sehr leicht löslich kohol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Benzol. Verflüchtigt sich langsam mit den dämpfen. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in CO_2, Brom C_2HBr und Malonsäure $C_3H_4O_4$. $C_3H_2Br_2O_2$ = C_2HBr + CO_2 + HBr. — C_3H_2I $2H_2O$ = $C_3H_4O_4$ + 2HBr. Verbindet sich sehr langsam mit rauchender Bromwas säure (P.). — $Ca.(C_3HBr_2O_2)_2$ + $3^1/_2H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser nicht sehr leich (P.). — $BaĀ_2$ + $2^1/_2H_2O$. Kleine viereckige Tafeln (P.). Hält $2H_2O$ (HILL, *B.* 12, $PbĀ_2$. Breite rhombisch-blättrige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in — AgĀ. Lange Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_3HBr_2O_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und trirter Schwefelsäure (PETRI). — Flüssig; siedet unter geringer Zersetzung bei 21 (i. D.).

Chlorbromakrylsäure $C_3H_2ClBrO_2$. *Bildung.* Aus Brompropiolsäure C und HCl (HILL, *B.* 12, 660). — Schmelzp.: 70°.

Bromjodakrylsäure $C_3H_2JBrO_2$. *Bildung.* Aus Brompropiolsäure und HJ *B.* 12, 660). — Schuppen. Schmelzp.: 110°.

β-Amidoakrylsäure $CH(NH_2)$:CH.CO_2H (?). *Bildung.* Aus β-Chlorakr ester und alkoholischem NH_3 bei 100° (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 97).

Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)_x$ (?). *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester und a schem KCy bei 130° (KARETNIKOW, Ж. 9, 116). — Kurze Prismen; Schmelzp.: 18(Giebt mit $FeCl_3$ einen braunrothen Niederschlag.

Eine andere **Parakrylsäure** $(C_3H_4O_2)_x$ entsteht bei kurzem Kochen einer w Lösung von β-Jodpropionsäure mit etwas überschüssigem Silberoxyd, bis die Lösu färbt, und metallisches Silber auszuscheiden beginnt. Das Filtrat wird durch H silbert, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Säure bildet sich auch bei mehrtägigem Stehen von Hydrakrylsäure $C_3H_6O_3$ mit (Brom (KLIMENKO, Ж. 12, 102). — Kleine Krystalle; Schmelzp.: 68—69°. Unlö Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Verbindet sich bei 15(mit HJ zu β-Jodpropionsäure.

$Na_2.C_6H_8O_5$. Undeutlich krystallinisch. Zerfließlich. Schmilzt nicht bei 180°. Bleisalz ist in Wasser löslich.

2. Säuren $C_4H_6O_2$. 3 isomere Formen.

1. **α-Crotonsäure** CH_3.CH:CH.CO_2H. *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (K GRODZKI, *B.* 11, 1359). — *Bildung.* Durch Kochen von Cyanallyl mit Kalilauge KÖRNER, *A.* 125, 273); bei der Destillation der β-Oxybuttersäure CH_3.CH(OH).CH (WISLICENUS, *Z.* 1869, 325); beim Kochen von α-Brombuttersäureester mit alkoh Kali (HELL, LAUBER, *B.* 7, 560). — Zur **Darstellung** der Säure eignen sich (zuletzt angegebenen Reaktionen. — Krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln, be dunsten über Schwefelsäure in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 72°; Siedep.: 18 (185° cor., 189° i. D.). Löslich in 12,07 Thln. Wasser bei 15° (BULK, *A.* 139,

2,47 Thln. bei 19° (KEKULÉ, *A.* 161, 112). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Crotonsäure. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom zu $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu α- und wenig β-Brombuttersäure. Ebenso mit HJ (HEMILIAN, *A.* 174, 324). Diese Additionsprodukte werden durch Natriumamalgam in Buttersäure übergeführt (ALBERTI, *B.* 9, 1195). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in (2 Moleküle) Essigsäure. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu Aldehyd und Essigsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 315).

Salze: CLAUS, *A.* 131, 62. — $Na.C_4H_5O_2$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 72,6 Thln. Alkohol (97%) bei 14° (BULK). — KA. Mikroskopische Krystalle; sehr zerfließlich. — $ZnA_2 + 2H_2O$. Schöne Krystalle (ALBERTI, *B.* 9, 1194). — PbA_2. Nadeln. — AgA. Käsiger Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, daraus in Körnern anschießend.

Methylester $CH_3.C_4H_5O_2$. Siedep.: 120,7°; spec. Gew. = 0,9806 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5O_2$. Siedep.: 142—143° (KRÄMER, GRODZKI).

Chlorid C_4H_5OCl. Siedep.: 123—128° (PAWLOWSKY, *B.* 5, 331).

Nitril (Allylcyanid) $C_4H_5N = CH_3.CH:CH.CN$. *Bildung.* Aus Jodallyl und KCy (CLAUS, *A.* 131, 58; RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 105). — Bei der Gährung des rohen myronsauren Kaliums (im Senfsamen), oder beim Fällen des myronsaures Salzes mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S. Durch Stehen von Senföl (Rhodanallyl) mit Wasser (WILL, KÖRNER). Bleibt Chlorallyl mit Cyankalium und Alkohol (von 40—45%) 3 Wochen lang stehen, so bilden sich Cyanallyl-Alkoholat, Propylencyanid $CH_3.CH(CN).CH_2(CN)$, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ und Triallylamin $(C_3H_5)_3N$. Mit wässrigem Cyankalium und Chlorallyl entstehen in der Kälte nur Cyanallyl und Brenzweinsäure (PINNER, *B.* 12, 2053). Angenehm lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 119° (cor.); spec. Gew. = 0,8491 bei 0°; = 0,8351 bei 15° (R., T.); = 0,8398 bei 12,8° (gegen Wasser von 0°; W., K.). Giebt beim Verseifen mit Kalilauge Crotonsäure. Bleibt Cyanallyl mit rauchender Salzsäure über Nacht stehen, so wird Crotonsäureamid (?) gebildet, erwärmt man es aber 1—2 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 50—60°, so entsteht Chlorbuttersäure (PINNER). Bei der Einwirkung von Jodallyl auf KCy sollte das Nitril der β-Crotonsäure entstehen $CH_2:CH.CH_2J + KCN = CH_2:CH.CH_2.CN + KJ$. Es tritt aber bei dieser Reaktion eine Umlagerung ein. $CH_2:CH.CH_2.CN = CH_3.CH:CH.CN$. Dies ergiebt sich dies nicht nur aus dem Umstande, dass das Cyanallyl durch Alkalien in Crotonsäure übergeht, sondern auch aus dem Verhalten des Cyanallyls gegen Oxydationsmittel. Durch Cromsäure wird Cyanallyl, ebenso wie Crotonsäure, zu Essigsäure oxydirt; mit Salpetersäure entsteht daneben noch Oxalsäure. Jodallyl und Allylalkohol geben aber bei der Oxydation keine Essigsäure, sondern nur CO_2 und Ameisensäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 386).

Nach PINNER (*B.* 12, 2056) kommt dem Cyanallyl die Formel $CH_2:CH.CH_2.CN$ zu und findet bei der Einwirkung von Kalilauge und Salzsäure keine Umlagerung statt, sondern die gebildete Crotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ nimmt im Momente des Freiwerdens HCl, resp. H_2O, auf und bildet β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$ und β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$, welche sich weiter zerlegen. Die β-Chlorbuttersäure zerfällt in der That leicht in HCl und Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$.

Cyanallyl-Alkoholat (β-Aethoxylbuttersäurenitril) $C_4H_5N.C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von Jodallyl mit KCy und Alkohol (RINNE, *B.* 6, 389). — Siedep.: 173—174°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, Crotonsäure und NH_3; aber beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in NH_3 und Aethoxylbuttersäure.

Cyanallyl-Allylalkoholat $C_4H_5N.3C_3H_5.OH$ (RINNE, TOLLENS, *Z.* 1870, 391). *Bildung.* Aus Chlorallyl C_3H_5Cl, KCy und Allylalkohol. — Siedep.: 95—96°.

Isonitril $CH_3.CH:CH.NC$ oder $CH_2:CH.CH_2.NC$ (?). *Bildung.* Aus Jodallyl und AgCN (LIEKE, *A.* 112, 316). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 96—106°; spec. Gew. = 0,794 bei 17°. In Wasser etwas löslich. Zerfällt mit Alkalien in Ameisensäure und Allylamin (?).

Aldehyd $CH_3.CH:CH.CHO$ (KEKULÉ, *A.* 162, 92). *Bildung.* Aus Acetaldehyd durch Condensation, unter Wasseraustritt, vermittelst Salzlösungen („Aldehydäther" LIEBEN, *A. Spl.* 1, 117), $ZnCl_2$ („Akraldehyd", BAUER, *A.* 117, 141) oder wenig Salzsäure, C_2OCl u. s. w. (KEKULÉ). Daher auch im Vorlaufe des Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 75). — Bei der Destillation einer Lösung von Bromäthylen C_2H_3Br in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser (ZEISEL, *A.* 191, 366). Ebenso aus Acetylen und Schwefelsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637; *Ж.* 11, 74). — *Darstellung.* Man

setzt zu reinem Aldehyd sehr wenig $ZnCl_2$ und einige Tropfen Wasser und erhitzt 1—2 Tage lan auf 100°. Der unveränderte Acetaldehyd wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destil lirt. Das mit dem Crotonaldehyd übergangene Wasser giebt, für sich destillirt, noch etwa Crotonaldehyd. — Man erhitzt 24 Stunden lang 10 Vol. Acetaldehyd mit 1 Vol. concentrirte wässriger Natriumacetatlösung auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 820. — Anfangs obstartig dann höchst stechend riechende Flüssigkeit; Siedep.: 104—105°; spec. Gew. = 1,033 bei 0° (B.). In Wasser ziemlich löslich. Zieht aus der Luft Sauerstoff an. Reducirt Silber oxyd, dabei in Crotonsäure übergehend. — Bleibt Crotonaldehyd mit Salzsäuregas in der Kälte stehen, so entsteht β-Chlorbuttersäure-Aldehyd. — PCl_5 erzeugt **Dichlorbutylen** $C_4H_6Cl_2$ (Siedep.: 125—127°. S. 324). Verbindet sich mit Brom zu **Dibrombutter säurealdehyd** $C_4H_6Br_2O$, einem Oele, das bei — 35° nicht erstarrt und nicht unzersetzt flüchtig ist. — Von Natriumamalgam, Zn und HCl, wird Crotonaldehyd verharzt; mit Essigsäure und Eisen entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol C_4H_8O (LIEBEN, ZEISEL).

Crotonaldehyd-Chloräthyl $C_4H_6O.C_2H_5Cl = CH_3.CH:CH.CHCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlorbutylen $C_4H_6Cl_2$ mit alkoholischem Kali, neben C_4H_5Cl (KEKULÉ, *A.* 162, 99). — Siedep.: 133—135°.

Essigsaurer Crotonaldehyd $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 130° (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 79). — Flüssig; riecht nach Fuselöl; Siedep.: 205—210°, 150—160° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,05 bei 14°. Identisch mit zweifach-essigsaurem Aldol (?) Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser leicht in Croton aldehyd und Essigsäure.

α-Chlorcrotonsäure $C_4H_5ClO_2 = CH_3.CH:CCl.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behan deln von Trichlorbuttersäure (aus Butyrchloral) mit Zink und Salzsäure (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 37) oder besser mit Zinkstaub und Wasser (SARNOW, *A.* 164, 93). Aus Butyr chloral und alkoholischem Kali entsteht α-Chlorcrotonsäureäthylester (WALLACH, *A.* 1 301). — *Darstellung.* 29 g Butyrchloral werden mit 42 g gelbem Blutlaugensalz und 50 Wasser gekocht, bis alles Blutlaugensalz verschwunden ist. Man säuert mit verdünnter Schwefel säure an und zieht mit Aether die freie Chlorcrotonsäure aus (WALLACH, *B.* 10, 1530). — Lange Nadeln; Schmelzp.: 97,5° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2338); Siedep.: 212° (SARNOW). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 12,5° 1,97 Thl. Säure (KAHLBAUM). Sublimirt leicht. Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Chlorisocrotonsäure. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Mit Natriumamalgam entsteht Croton tonsäure.

Salze: SARNOW. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen oder sechsseitige Tafeln. Sublimirbar. — $Na\bar{A}$ (bei 100°). — $K\bar{A}$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ca\bar{A}_2$. — $Ba\bar{A}_2$. Blättchen. In Wasser leichter löslich als das Calciumsalz. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Schmilzt über 100°. — $Cu\bar{A}_2$. Blaue Nadeln. Scheidet beim Erwärmen mit Wasser das basische Salz $Cu\bar{A}_2 + Cu(OH)_2$ ab, welches ein amorphes, hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver bildet. — $Ag\bar{A}$. Lange, sehr beständige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methylester $CH_3.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 160,8°; spec. Gew. = 1,0933 bei 4° (KAHL BAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 176° (SARNOW), 176—178° (WALLACH).

Chlorid $C_4H_4ClO.Cl$. Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.: 142° (SARNOW). Giebt mit (2 Mol.) Cyankalium in der Kälte cyancrotonsaures Kalium.

Amid $C_4H_4ClO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und wässrigem Ammoniak (SARNOW); beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von blausaurem Butyrchloral in absoluten Alkohol. $C_4H_5Cl_3O.CNH + 4NH_3 = C_4H_4ClO.NH_2 + 2NH_4Cl + NH_4$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). — Blättchen; Schmelzp.: 107°; Siedep.: 230—240° (S.) Schmelzp.: 112° (P., K.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Nitril C_4H_4ClN. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (SARNOW). — Aetherisch riechende Flüssigkeit; Siedep.: 136°.

Aldehyd $C_4H_5ClO = CH_3.CH:CCl.COH$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf alkoholhaltigen Aldehyd, neben Butyrchloral (PINNER, *A.* 179, 3). — Flüssig. Siedep.: 147—148°. Verbindet sich mit Brom in der Kälte zu Chlordibrombuttersäure aldehyd $C_4H_5ClBr_2O$. Beim Erwärmen mit Brom entsteht Chlortribrombuttersäurealdehyd $C_4H_4ClBr_3O$ (PINNER, *B.* 8, 1323).

β-Chlorcrotonsäure, Chlortetrakrylsäure $C_4H_5ClO_2 = CH_3.CCl:CH.CO_2H$. *Bildung.* Acetylessigäther $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ giebt mit überschüssigem Phosphorchlorid PCl_5 die Chloride der β-Chlorcrotonsäure und der Chlorisocrotonsäure. Zersetzt man die Chloride mit Wasser und destillirt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst

crotonsäure und dann β-Chlorcrotonsäure (GEUTHER, *Z.* 1871, 237). — Feine lange oder monokline Säulen; schmilzt unzersetzt bei 94—94,5°; Siedep.: 206—211° (G). löst sich in 35,2 Thln. Wasser von 19° (G.); in 44,4 Thln. Wasser von 12,5° AUM, *B.* 12, 2337). Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt. Zer- m Kochen mit Kalilauge in Salzsäure und Tetrolsäure $C_4H_4O_2$.

ze: GEUTHER. — $Na.C_4H_4ClO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne, blättrige Krystalle, in Wasser unge- lich. — BaA_2. Rhombische Oktaëder. 1 Thl. löst sich in 2,2 Thln. Wasser von 18°. $+ H_2O$. Kleine, dicke, blaue Krystalle.

:hylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. — Siedep.: 184° pec. Gew. = 1,111 bei 16,5°.

hlor-α-Crotonsäure $C_4H_4Cl_2O_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen hlorbuttersäure (aus Butyrchloral) mit (2 Mol.) Kali (GARZAROLLI, *B.* 9, 1209).

romcrotonsäure $C_4H_5BrO_2 = CH_3.CH:CBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Be- von Dibrombuttersäure (aus Buttersäure) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali oder ak und auch beim Kochen der Dibrombuttersäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5°. Destillirt nicht unzersetzt. slich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in CS_2. et sich direkt mit Brom.

Kaliumsalz löst sich leicht in Alkohol. — $Ba.(C_4H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$. Tafeln. — ällt in Nadeln nieder. Zersetzt sich rasch beim Kochen unter Abscheidung von AgBr.

:romcrotonsäure $CH_3.CBr:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von ombuttersäure (aus Crotonsäure und Brom) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali L., NORTON). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92°. Ziemlich löslich m Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CS_2. Wird von Natriumamalgam in utteräure übergeführt. Verbindet sich direkt mit Brom. — $Ca.(C_4H_4BrO_2)_2 +$ hombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $BaA_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln, leicht löslich r. — AgA. Lichtbeständige Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser.

ıncrotonsäure $C_4H_5(CN)O_2$. *Bildung.* Man löst 2 Mol. KCy in wenig Wasser, Mol. α-Chlorcrotonsäure hinzu und so viel Alkohol, das alles in Lösung geht. Stunden wird vom KCl abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten cyan- ures Kalium (CLAUS, *A.* 191, 69). — $KC_5H_4NO_2$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in and Alkohol. — $Ag.C_5H_4NO_2$. Unbeständiger, klumpiger Niederschlag. — Die freie ntonsäure scheint nicht zu existiren; an ihrer Stelle entsteht sofort Crotakon- H_4O_4.

-Crotonsäure, Isocrotonsäure (Quartenylsäure) $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ (GEU- 1871, 242). *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, — *Bildung.* Aus β-Chlor-β-Crotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER). — hylester entsteht beim Kochen von Brombuttersäureester mit Silber (?) (HELL, USER, *B.* 13, 480). — Stechend nach Buttersäure riechendes Oel, wird bei — 15° t. Siedep.: 171,9° (cor.); spec. Gew. = 1,018 bei 25° (GEUTHER). Mit Wasser Verhältnissen mischbar. — Geht beim anhaltenden Erhitzen auf 170—180° in nsäure über (HEMILIAN, *A.* 174, 322), beim Schmelzen mit Kali entstehen daher otonsäure ebenso 2 Mol. Essigsäure, wie aus der α-Säure. Verbindet sich direkt r zu Brombuttersäure, welche aber bei der Einwirkung von Basen in HBr und -Crotonsäure zerfällt. Durch Natriumamalgam geht die Brombuttersäure in ure über. Auf β-Crotonsäure ist Natriumamalgam ohne Wirkung (FITTIG, *B.*

ze: GEUTHER. — $Ca(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln oder Blättchen. $+ 2H_2O$. Kleine Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. — $PbA_2 + H_2O$. Feine di- bei 68° schmelzen. — AgA. Käsiger Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

hylester $C_2H_5.C_4H_5O_2$. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 0,927 bei 19° (GEUTHER).

ılor-β-Crotonsäure $CH_2:CCl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure m größerer Menge, neben dem Chlorid der β-Chlor-α-Crotonsäure, bei der Ein- von PCl_5 auf Acetessigäther (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 270). — Destillirt ht mit Wasserdämpfen in Nadeln über; krystallisirt aus Wasser in vierseitigen mit schiefer Endfläche. Schmelzp.: 59,5°; Siedep.: 194,8° (cor.); sublimirt schon ertemperatur. Löslich in 79 Thln. Wasser bei 7° (F.).

ze: FRÖLICH. — $NH_4.C_4H_4ClO_2.C_4H_5ClO_2 + H_2O$. — $NaA + \frac{1}{2}H_2O$. Atlasglän- rstalle, in Wasser und Alkohol sehr löslich. — $KA + H_2O$. Kleine Tafeln und Na- $MgA_2 + 5H_2O$. Dünne, monokline Tafeln. — $CaA_2 + 3H_2O$. Tetragonale Prismen, r leicht löslich. — $BaA_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen oder Tafeln, in Wasser leicht

löslich. — $Zn\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Rhombische Tafeln, in Wasser ziemlich leicht löslich. — $Tl\bar{A} +$ [1]
Monokline Tafeln. — $Pb\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. —
$+ 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Co\bar{A}_2 + 6H_2O$ und $Ni\bar{A}_2 + 6H_2O$ bilden in Wasser
lösliche rhombische Tafeln. — $Cu\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Grüne Krystalle. — $Ag\bar{A}$. Krystalli
Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus heißem Wasser scheiden sich g
Blättchen ab, die am Lichte sich rasch schwärzen.

Methylester $CH_3.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 142,4° (cor.); spec. Gew. = 1,143
(FRÖLICH).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 161,4° (cor.); spec. Gew. = 1,113
(FRÖHLICH).

3. **Methakrylsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C.CO_2H$. *Vorkommen.* In geringer Menge im R
Kamillenöle (KOPP, *A.* 195, 82). — *Bildung.* Aus Oxyisobuttersäureester $(CH_3)_2$
$CO_2.C_2H_5$ und PCl_3 entsteht Methakrylsäureester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136,
Beim Kochen von Citra- oder Mesabrombrenzweinsäure mit Alkalien (SWARTS,
721; PREHN, *A.* 188, 42). $Na_2.C_5H_5BrO_4 = Na.C_4H_5O_2 + NaBr + CO_2$. Entsteh
viel Oxyisobuttersäure, beim Kochen von 1 Thl. Bromisobuttersäure mit 25 Thln.
(THOMSON, *A.* 200, 86). — *Darstellung.* Die Lösung von Citrakonsäureanhydrid
$1^1/_2$fachen Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure bleibt einige Tage stehen. Man filtrirt
bildete Citrabrombrenzweinsäure ab, kocht sie mit überschüssiger Soda, säuert mit I
und destillirt (FITTIG, LANDOLT, *A.* 188, 81).

Lange Prismen; Schmelzp.: 16°; Siedep.: 160,5° (i. D.). Die frisch destillirt
trübt sich milchig und scheidet kleine Mengen eines amorphen Pulvers ab. In
ziemlich leicht löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure. Verbin
schon bei 0° mit Bromwasserstoffsäure zu einem krystallisirten Additionsprodu
aber sofort in ein Oel übergeht, welches zu einem amorphen Harze (polymere
eintrocknet. Verbindet sich mit HJ zu Jodisobuttersäure. Von Natriumamalg
Methakrylsäure in Isobuttersäure übergeführt (PAUL, *A.* 188, 52). — $Ca(C_4H_5O_2)_2$
Nadeln, in Wasser leicht löslich (PREHN). — $Ag\bar{A}$. Kleine Krystalle, in kaltem Wasser
in heißem ziemlich leicht löslich (P.).

Polymere Methakrylsäure $(C_4H_6O_2)x$. *Bildung.* Methakrylsäure geht bei
Erwärmen im Rohre auf 130° völlig in die polymere Modifikation über, ebenso, v
mit kalter Salzsäure in Berührung bleibt (ENGELHORN, *A.* 200, 70). — Porzel
Quillt in kaltem Wasser nach und nach auf, ohne sich völlig zu lösen. Die
Flüssigkeit scheidet beim Erwärmen eine undurchsichtige Masse ab. Schwache
Aeußerst beständig. Wird von rauchender Salpetersäure, CrO_3, schmelzendem K
centrirter Schwefelsäure kaum angegriffen. Unlöslich in allen indifferenten I
mitteln. Zersetzt sich oberhalb 300° ohne zu schmelzen und ohne Methakryls
regeneriren. Löst sich langsam aber völlig in NH_3; die ammoniakalische Lösu
mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gummiartige Niederschläge $[Ca(C_4H_5O_2)_2 + {}^1/_2 H_2O$ (bei 20
$[Ba(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$ (bei 200°)].

Chlormethakrylsäure $C_4H_5ClO_2$. *Bildung.* Aus Trichlorbuttersäure (au
konsäure) mit Zinkstaub und Salzsäure (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 19); beim Erhit
wässrigen Lösung von citradichlorbrenzweinsauren Alkalien (SWARTS), daher au
Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von citrakonsaurem Natrium (MOR
J. pr. [2] 12, 369). — Lange Nadeln, mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schmelzp

Salze: MORAWSKI, *J.* 1876, 534. — $K.C_4H_4ClO_2 + H_2O$. Undeutlich krystallini
Alkohol). — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba\bar{A}_2$ +
Lange Prismen, leicht löslich in Wasser. Verwittert rasch (GOTTLIEB). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$
pher Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine undeutliche Krystalle umwandelt
$Cu(C_4H_4ClO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer, pulvriger Niederschlag. — $Ag\bar{A}$. Niederschlag,
lisirt aus siedendem Wasser in flachen Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4ClO_2$. Siedep.: 155—158° (M.).

Dichlormethakrylsäure $C_4H_4Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Tric
buttersäure (aus Citrakonsäure) mit überschüssigem Alkali (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 1
Lange, feine Prismen; sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 64°; Siedep.: 215,5°.
sehr heftig auf die Epidermis. Geht durch Natriumamalgam in Isobuttersäure ü
$Na.C_4H_3Cl_2O_2 + H_2O$. Nadeln. — $K\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle (Mo
J. 1876, 535). — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Zersetzt sich bei
$Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln; schmilzt bei 100°. — $Cu\bar{A}_2$. Intensiv grün, wenig löslich in
Wasser, noch weniger in heißem (M.). — $Ag\bar{A}$. Schwer löslicher Niederschlag; krystalli
heißem Wasser in ziemlich langen Nadeln.

methakrylsäure $C_4H_5BrO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Citra- oder Mesa-
nsweinsäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97).
, $= C_4H_5BrO_2 + HBr + CO_2$. Man verdampft die genau (mit K_2CO_3) neutra-
ung auf dem Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande durch ab-
lkohol das methakrylsaure Salz (FRIEDRICH, *A.* 203, 354). — Lange, platte
Schmelzp.: 65° (K.); Siedep.: 228—230° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 347). Leicht
heifsem Wasser, schwerer in kaltem. Riecht nach Buttersäure. Beim Behan-
Natriumamalgam entsteht **Isobuttersäure** (SWARTS, *A.* 171, 181). Zerfällt
tzen mit Kalilauge auf 160—170° in (Silber fällendes) Allylen, CO_2, CH_4 und
. I. $C_4H_5BrO_2 = CO_2 + C_3H_4 + HBr$; — II. $C_4H_5BrO_2 + 2H_2O = CO_2$
$+ CH_4 + HBr$ (FRIEDRICH).
: MORAWSKI, *J.* 1876, 533. — $NH_4.C_4H_4BrO_2.C_4H_5BrO_2$. — $Ca(C_4H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$.
$Cu(C_4H_4BrO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag.C_4H_4BrO_2$. Kleine Nadeln.

ylester $C_2H_5.C_4H_4BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 192—193° (CAHOURS).

wirkt in der Kälte nicht auf Brommethakrylsäure ein. Bei 100° entsteht **Tri-
tersäure** $C_4H_5Br_3O_2$, deren Alkalisalze beim Kochen mit Wasser in Brom-
l **Dibrommethakrylsäure** $C_4H_4Br_2O_2$ zerfallen. Letztere bildet kaffeïnartige
ie verbindet sich erst bei 120° mit Brom zu **Tetrabrombuttersäure** $C_4H_4Br_4O_2$,
zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Brommetall und **Tribrommethakryl-**
$H_3Br_3O_2$, welche in langen Nadeln krystallisirt (CAHOURS).

$C_5H_8O_2$.
likasäure. *Vorkommen.* In der Wurzel von Angelica Archangelica (BUCH-
en Rohrzucker und Hydrocarotin (BRIMMER, *A.* 180, 269), aber ohne Tiglin-
MIDT, *B.* 12, 253). Das Römisch-Kamillenöl (aus den Blüthen von Anthemis
rfällt beim Fraktioniren in wenig isobuttersaures Isobutyl (Siedep.: 147—148°),
ures Isobutyl $C_5H_7O_2.C_4H_9$ (Siedep.: 177—178°), angelikasaures Amyl $C_5H_7O_2$.
dep.: 200—201°), und tiglinsaures Amyl $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$ (Siedep.: 204—205°).
220° nicht unzersetzt siedende Antheil besteht aus den angelika- und tiglin-
tern eines Hexylalkohols und des Anthemols $C_{10}H_{15}(OH)$ (KÖBIG, *A.* 195, 95).
ng. Laserpitin zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Angelikasäure
rol (FELDMANN, *A.* 135, 236). — *Darstellung.* 1. Aus Angelikawurzel:
NNER, *A.* 55, 317. — 2. Aus Römisch-Kamillenöl. Je 100 g Kamillenöl werden
10stündiges Erhitzen mit 200 g Weingeist und 56 g Aetzkali verseift. Man destillirt
l ab und destillirt den Rückstand, nach dem Ansäuern, mit Wasser. Das Destillat
oda übersättigt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand durch ein Gemisch gleicher
ncentrirter Schwefelsäure und Wasser zerlegt (KOPP, *A.* 195, 81). Die freien Säuren
an Kalk und erhält durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auf 60—70°
rschlag von angelikasaurem Calcium, während das tiglinsaure Salz gelöst bleibt. In
asser ist das letztere Salz schwer, angelikasaures Calcium sehr leicht löslich (PAGEN-
A. 195, 108).
line, lange Säulen und Nadeln. Schmelzp.: 45—45,5°; Siedep.: 185° (i. D.)
195, 84). Riecht gewürzhaft. In kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht
eht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, ebenso beim Erhitzen mit
er Schwefelsäure auf 100° (DEMARÇAY, *B.* 9, 1933). Zerfällt beim Schmelzen
ali in Essig- und Propionsäure. Geht beim Erhitzen mit HJ und rothem
auf 180—200° vollständig in Valeriansäure über (ASCHER, *B.* 2, 685). Natrium-
ist ohne Wirkung. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromvaleriansäure
ei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu **Bromvaleriansäure**
(PAGENSTECHER, *A.* 195, 109); ebenso mit HJ zu $C_5H_9JO_2$ (SCHMIDT). —
$_2$.2H_2O. Blättchen (MEYER, ZENNER, *A.* 55, 317). 100 Thle. der wasrigen Lösung
17,5° 23 Thle. wasserfreies Salz (KOPP, *A.* 195, 87). Die kalte concentrirte Lösung er-
0—70° vollständig; beim Erkalten löst sich das ausgeschiedene Salz wieder (KOPP).
$4\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (KOPP). — PbA_2. Krystalle, schwer löslich
— AgĀ. Kleine Krystalle (KOPP).

tylester $C_4H_9.C_5H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.:
° (KOPP).

ylester $C_5H_{11}.C_5H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.:
(KOPP).

ikasäureanhydrid $(C_5H_7O)_2O$. Oel (CHIOZZA, *A.* 86, 259).

säure (**Methylcrotonsäure**) $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Vorkommen.* An
ebunden im Crotonöl, neben flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren (Myristin-,

Laurinsäure) (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1870, 549; BERENDES, SCHMIDT, *A.* 191, 9
Als tiglinsaures Amyl im Römisch-Kamillenöle (KÖBIG). — *Bildung.* Durch anhalt
Kochen der Agelikasäure (DEMARÇAY); äthomethoxalsaures Aethyl geht beim Beha
mit PCl_3 in tiglinsaures (methylcrotonsaures) Aethyl über (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 1
$(CH_3.CH_2).C.(CH_3).OH - H_2O = CH_3.CH:C.(CH_3)$
$CO.OC_2H_5 \qquad CO_2.C_2H_5$.
Aus α-Methyl-β-Oxybuttersäure durch Destilliren (ROHRBECK, *A.* 188, 235) oder
Erhitzen mit destillirter Jodwasserstoffsäure (RÜCKER, *A.* 201, 61). $CH_3.CH$
$CH(CH_3).CO_2H = CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H + H_2O$. — Trikline Tafeln und S
nach Benzoësäure riechend. Schmelzp.: 64,5°; Siedep.: 198,5° (i. D.) (KOPP, *A.* 19
Löst sich reichlich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Natriumamalg
ohne Wirkung. Verbindet sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 70—80° zu
methyläthylessigsäure $C_5H_9JO_2$. Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht bei
Methyläthylessigsäure (BERENDES, SCHMIDT). Giebt mit Brom und Brom
stoff dieselben Produkte wie Angelikasäure (PAGENSTECHER). Zerfällt beim Schm
mit Kali in Essig- und Propionsäure.

Salze: KOPP, *A.* 195, 88. — $K.C_5H_7O_2$. Kleine Nadeln. — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$.
100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 17° 6,05 Thle. wasserfreies Salz. Viel leicht
lich in siedendem Wasser. (Unterschied von Angelikasäure.) — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Pr
100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 15,6 Thle. wasserfreies Salz. Verlier
Krystallwasser über Schwefelsäure (SCHMIDT, BERENDES; MILLER, *A.* 200, 268). — $Ag\bar{A}$.
tallinischer Niederschlag. In Wasser weniger löslich als angelikasaures Silber (KOPP). Kr
sirt aus siedendem Wasser in Schüppchen.

Doppelsalze mit isovaleriansauren Salzen: $C_5H_7O_2.Ca.C_5H_9O_2 + 9H_2O$. -
$C_5H_7O_2.Ag.C_5H_9O_2$ (SCHMIDT, BERENDES).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_7O_2$. Siedep.: 156° (cor.); spec. Gew. = 0,926 bei 21°
LICH, GEUTHER).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_5H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Si
204—205° (KOPP).

Chlortiglinsäure (Chlormethylcrotonsäure) $C_5H_7ClO_2 = CH_2:CCl.CH$
CO_2H (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Methylacetessigäther $CH_3.CO.CH(CH_3).CO$
mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorids durch Wasser (RÜCKER, *A.* 201, 56; D
ÇAY, *B.* 10, 1177). — Grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 67° (D.), 69,5 (R.). S
209—210° (D.). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem W
Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (R.). Zerfällt beim Erhitzen mit Al
auf 140° in CO_2 und Chlorbutylen C_4H_7Cl (D.).

$Na\bar{A}$. Sehr zerfliefslich (R.). — $Ba\bar{A}_2$. Undeutlich krystallinisch. Sehr hygroskopisc
— $Ag\bar{A}$. Weifser Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_6ClO_2$. Angenehm riechendes Oel. Siedep.: 173—175
178—180° (D.). Liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Chlortiglinsäu

3. **Allylessigsäure** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Allylacetessigäthe
trocknem Natriumalkoholat entsteht bei 150—160° Allylessigsäureäthylester (ZEIDL
187, 39). Allylmalonsäure $CH(C_3H_5)(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und
essigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 170). — Flüssig; Siedep.: 182°. Sehr wenig
lich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. Riecht nach Valeriansäure. Die A
salze werden durch Eisenoxydsalze nicht gefällt (Unterschied von Angelikasäure).
von verdünnter Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydirt.

Salze: ZEIDLER. — $K.C_5H_7O_2$. Zerfliefsliche Schuppen. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Perlm
glänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$ (REBOUL, *Bl.* 29

Aethylester $C_2H_5.C_5H_7O_2$. — Siedep.: 142—144° (ZEIDLER).

Eine flüssige Angelikasäure (wahrscheinlich Allylessigsäure) ist von KR
und GRODZKI im rohen Holzessig nachgewiesen (*B.* 11, 1360).

4. **Säure** $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (?).

Monochlor-(Angelikasäure?) $C_5H_7ClO_2 = CH_3.CCl:OH.CH_2.CO_2H$ (?). *Bil*
Aus der Dichlor-(Angelikasäure) entsteht beim Behandeln mit Zink und Salzsä
alkoholischer Lösung der Aethylester $C_2H_5.C_5H_6ClO_2$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11,

Die freie Säure krystallisirt. Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in kaltem B

Aethylester $C_2H_5.C_5H_6ClO_2$. Flüssig.

Dichlor-(Angelikasäure?) $C_5H_6Cl_2O_2 = CH_3.CCl:CH.CHCl.CO_2H$ (?). *Bil*
Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Chlorangelaktinsäure und 2 Mol. PCl_5 (Pr

— Oel. Das Baryumsalz ist ein zähes Harz. Die Säure verbindet sich bei cher Temperatur nicht mit Brom.

Imethylakrylsäure $(CH_3)_2.C:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Destillation von butylameisensäure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. 20 Thle. H_2O) (MILLER, *B.* 200, 261; vergl. NEUBAUER, *A.* 106, 63). Der Aethylsteht beim Behandeln von β-Oxyisobutylameisensäureester mit PCl_5 (SEMLIANIZIN, r, *Ж.* 11, 31; *A.* 197, 73), und neben Aethyloxyisovaleriansäureester bei der Einvon Natriumalkoholat auf α-Bromisovaleriansäureester $(CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2.C_2H_5$ IKE, *A. ch.* [5] 19, 428). — Monokline Prismen (aus Wasser). Sublimirt in Nachmelzp.: 69,5—70° (M.). Leicht löslich in Lösungsmitteln.
, + $2H_2O$. Kleine, warzig gruppirte Nadeln (M.).

n $C_6H_{10}O_2$.

ensterebinsäure $(CH_3)_2.C.CH_2.CH_2$. *Bildung.* Durch trockne Destillation
O . . . CO
ebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (CHAUTARD, *J.* 1855, 652; WILLIAMS, *B.* 6, 1095; MIELCK, 52), wobei ein Gemenge von wenig Brenzterebinsäure und viel des Laktons (siehe Säure $C_6H_{12}O_3$) entsteht. — Erstarrt bei —8° und schmilzt bei +5 bis Siedep.: 207° (i. D.); spec. Gew. = 1,006 bei 26° (MIELCK). Wird von Natrium nicht angegriffen. Geht durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 190° in Isogsäure über. Verbindet sich langsam mit 2 Atomen Brom, aber nicht mit Bromoff. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Isobuttersäure.
$(C_6H_9O_2)_2$ + $5H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

obrensterebinsäure $(CH_3)_2.CH.CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben säure $C_4H_8O_2$, bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf rohes Isopropylatrium C_3H_7Na, offenbar infolge eines Gehaltes des Letzteren an C_5H_9Na IARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 125). — Flüssig. Schwerer als Wasser und darin wenig Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Siedet höher als Brenzterebinsäure. t sich leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Nimmt direkt 2 Atome Brom giebt eine krystallisirte Säure $C_6H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp.: 99°), die, wie es scheint, ist mit dem Bromadditionsprodukt der Brenzterebinsäure.
Salze sind meist löslich in Wasser. Das Ca- und Zn-Salz krystallisiren gut. Das lz löst sich in Wasser.

thylcrotonsäure $CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus diäthoxalsaurem und PCl_3 (oder P_2O_5) entsteht äthylcrotonsaures Aethyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* Chlordiäthylessigsäureester zerfällt beim Destilliren in HCl und Aethylcrotonr (S. 271). Durch trockne Destillation von α-Aethyl-β-Oxybuttersäure (WALD-, *A.* 188, 245) $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H = CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H + H_2O$. tellung. Aus Diäthoxalsäureester: FITTIG, *A.* 200, 22. — Vierseitige, schiefwinklige ; Schmelzp.: 39,5°. Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser sehr slich. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 igsäure oxydirt (CHAPMANN, SMITH, *J.* 1868, 529). Beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und normale Buttersäure (F., D.; PETRIEW, *B.* 6, 1098). Wird von amalgam nicht verändert. Verbindet sich langsam mit HBr zu $C_6H_{11}BrO_2$.
ze: FRANKLAND, DUPPA. — $Pb(C_6H_9O_2)_2$ + H_2O. Krystallinischer Niederschlag, rt aus viel Wasser in feinen Nadeln (WALDSCHMIDT). — $CuĀ_2$. Blaugrüner Niederrystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Geht schon in der Kälte, rasch beim Erhitzen hol, in blaues, völlig unlösliches, basisches Salz $C_6H_9O_2.Cu(OH)$ über (W.). — AgĀ. (aus heißem Wasser).
hylester $C_2H_5.C_6H_9O_2$. Flüssig; Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,9203 bei 13°

Chlorid $C_6H_9O.Cl$ entsteht bei der Destillation von Diäthoxalsäure mit PCl_5 R, WACKENRODER, *Z.* 1867, 712).

oräthylcrotonsäure $CH_2.CCl:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigd PCl_5. — Schmelzp.: 74—75°. Siedet nicht unzersetzt (DEMARÇAY, *B.* 10, 1177).

hylisocrotonsäure $C_2H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Der Aldehyd dieser tsteht bei der Einwirkung von Natriumacetatlösung auf Propionaldehyd (LIEBEN, *B.* 12, 571). — Derselbe ist eine durchdringend stechend riechende Flüssigkeit. 137°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Nimmt direkt Brom auf.

drosorbinsäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Sorbinsäure iumamalgam (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 309). — Flüssig; Siedep.: 204,5° (cor.)

208° (i. D.) (FITTIG, *A.* 200, 42). Durch anhaltendes Kochen steigt der Siedepu beträchtlich. Spec. Gew. = 0,969 bei 19°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. V sich in der Kälte leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{11}BrO_2$. Zerfä Schmelzen mit Kali in Essigsäure und normale Buttersäure.

$Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. bei etwa 125°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 5,85 Thle., und l 5,63 Thle. wasserfreies Salz (LANDSBERG, *A.* 200, 50). — $Ba\bar{A}_2$. Leicht lösliche Schmilzt über 265° unter Zersetzung. — $Cu\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag; Schmelzp.: 185— $Ag\bar{A}$. Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter im heißem.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_9O_2$. Flüssig; Siedep.: 166—167°. Bildet mit $CaCl_2$ ei tallisirte Verbindung (?).

Dibromhydrosorbinsäure $C_6H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Sorbinsäure und Br TIG, KACHEL, *A.* 168, 287). — Blätter; Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in CS_2; schwer löslich in siedendem Wasser. Die Salze sind sehr unbeständig.

6. **Hexylensäure.** *Bildung.* Aus Trichlorcapronsäure (S. 271) mit Zink u säure (PINNER, *B.* 10, 1054). — Krystallisirt aus Aether in langen, flachen Na Ligroïn in rautenförmigen Blättchen. Schmelzp.: 39°. In Wasser fast unlöslic löslich in Alkohol. Sublimirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

7. **Säure im Crotonöl.** *Vorkommen.* In kleiner Menge im Crotonöl (S BERENDES, *A.* 191, 121). — Flüssig; Siedep.: 208°.

8. **Chlordimethylvinylessigsäure** $CH_2:CCl.C(CH_3)_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* methylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178). — Klinorhombische I Schmelzp.: 63—64°.

5. Säuren $C_7H_{12}O_2$.

1. **Terakrylsäure.** *Bildung.* Durch trockne Destillation der Terpenylsäure (FITTIG, *B.* 10, 521). — Flüssig; Siedep.: 216—218° (i. D.). In Wasser wenig Geht bei anhaltendem Erwärmen mit concentrirter Kalilauge, auf dem Wasserbade isomere Säure über, deren Calciumsalz in langen Nadeln krystallisirt und sich in Wasser schwerer löst, als in kaltem (KRAFT, *B.* 10, 1659).

$Ca(C_7H_{11}O_2)_2.5H_2O$. Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ag\bar{A}$. Kleine Nadeln, lich in kaltem Wasser.

2. **Damalursäure.** *Vorkommen.* Im Kuhharne (STÄDELER, *A.* 77, 27). — F Oel, etwas schwerer als Wasser, riecht nach Valeriansäure. — Das Baryumsa tallisirt.

3. **Chlorpropylcrotonsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C(CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* pylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178). — Nicht unzersetzt siede Bleibt bei — 28° flüssig.

4. **Chlorisopropylcrotonsäure** $(CH_3)_2.CH.C(CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* propylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178). — Oel, nicht unzerset tig; erstarrt bei — 25°.

6. Säure $C_9H_{16}O_2$.

Phoronsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, beim B von Natriumcampher $C_{10}H_{15}O.Na$ mit Luft (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 82). - oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Scheint unzersetzt zu destillir unlöslich selbst in siedendem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Unlöslich in CS schied und Trennung von Camphinsäure). $[\alpha]_D = +23°$ (in alkoholischer Lösung Salze lösen sich in Alkohol.

7. Säuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. **Campholsäure.** *Bildung.* Beim Ueberleiten von Campher über Kali 300—400° (DELALANDE, *A.* 38, 337); beim Behandeln einer Lösung von Ca Steinöl mit Kalium (MALIN, *A.* 145, 201); durch anhaltendes Kochen von Cam alkoholischem Kali (KACHLER, *A.* 162, 259). — *Darstellung.* 1 Thl. Campher 2—3 Thln. Steinöl (Siedep.: 130°) gelöst und in die siedende Lösung Kalium eingetra ausgeschiedene Masse wird abgepresst, in Wasser gelöst und die Lösung mit H_2SO_4 a Man filtrirt die Campholsäure ab und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Alle Cam wird destillirt, das Destillat abgepresst, in verdünnter Natronlauge gelöst und die L concentrirter Natronlauge gefällt (KACHLER). — Darstellung nach MONTGOLFIER (*A. ch.* durch Erhitzen von Campher mit Natrium in luftleeren Röhren auf 280°. — Krystal

Aetherweingeist in Blättern; monokline Prismen (aus schwachem Alkohol) (MONTGOLFIER) In kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 95° (K.); 105—106° (MONTGOLFIER). Siedep.: 250° (D.). $[\alpha]_j = +49°8'$ (in Alkohol) (M.). Wird von rauchender Salpetersäure zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° wird Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ gebildet. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 (oder zunächst Ameisensäure?) und Campholen C_9H_{16}. In gleicher Weise wirkt P_2O_5 auf die Säure. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt keine Spaltung in Essigsäure und Caprylsäure ein (BARTH, A. 107, 249).

$KC_{10}H_{17}O_2 + 2H_2O$. In Wasser äufserst leicht lösliche Blätter (MALIN). — $CaA_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (DELALANDE). — Das Baryumsalz ist etwas löslicher als das Calciumsalz (K.). — AgĀ. Niederschlag (D.).

Der **Aethylester** entsteht nicht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (KACHLER).

Chlorid $C_{10}H_{17}O.Cl$. Flüssig; Siedep.: 222—226° (KACHLER).

2. **Dekakrylsäure.** *Vorkommen.* Im Kork (SIEWERT, Z. 1868, 383). *Darstellung.* Wird geraspelter Kork mit Alkohol von 95% ausgekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat zunächst Phellylalkohol (Cerisin) $C_{17}H_{28}O$ krystallinisch ab. Beim Concentriren des alkoholischen Auszuges wird dann Dekakrylsäure abgeschieden; gelöst bleiben Eulysin $C_{24}H_{30}O_3$, Corticinsäure $C_{12}H_{10}O_6$ und eine Gerbsäure $C_{27}H_{22}O_{17}$. Eulysin ist in Wasser unlöslich, die Gerbsäure weit leichter löslich als Corticinsäure. — Dekakrylsäure ist gelblich, amorph. Löst sich in 1200 Thln. kaltem und 52 Thln. heifsem Alkohol, schwer in Kalilauge. Schmelzp.: 86°. Reagirt sauer.

3. **Säure aus Isovaleraldehyd** (Amydecylensäure). *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehydes $C_{10}H_{18}O$ (BORODIN, J. 1870, 680; B. 5, 481). — Man fällt die Säure an Kalk und krystallisirt das Kalksalz aus Alkohol um (HELL, SCHOOP, B. 12, 193). — Oelig, erstarrt nicht bei —37°. Siedep.: 241,5° (cor.); Spec. Gew. = 0,9096 bei 0°. In Wasser fast unlöslich. — Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom; wird durch Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Isovaleriansäure oxydirt (GAESS, B. 10, ...).

Salze: BORODIN, J. 1870, 681. — $NaC_{10}H_{17}O_2$ (bei 165°). — KĀ (bei 165°). Amorph, gummiartig, äufserst zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. — $CaĀ_2$ (bei 150°). Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Hält $\frac{1}{2}H_2O$ (HELL, SCHOOP). — Das Baryumsalz ist öl- oder harzförmig, selten krystallisirt. — $CdĀ_2$ (bei 150°). Niederschlag; krystallisirt leicht aus Alkohol in Nadeln. — AgĀ (bei 105°). Niederschlag; etwas löslich in heifsem Alkohol und daraus in Flocken ausscheidend.

Der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ entsteht beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Zinkspänen für sich auf 240°, auch bei der Einwirkung von Natrium, Aetzkali, Pottasche oder Säure auf Isovaleraldehyd (S. 235). — *Darstellung.* Reiner Isovaleraldehyd wird anhaltend mit trockner Pottasche gekocht und dann fraktionnirt (GAESS, HELL, B. 8, 371). — ... aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 187—191° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,861 bei 0°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. P_2O_5 erzeugt Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)_x$ bei 100—300° siedend. — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isovaleriansäure und ein zäher, nicht flüchtiger Körper $C_{30}H_{52}O_2$ (?).

Der Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$, welcher sich bei der Einwirkung von Chlor auf Isovaleraldehyd in der Wärme bildet (S. 235), ist wahrscheinlich ein Derivat des obigen Aldehydes.

4. **Amenylvaleriansäure.** *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO bei 165° über Natriumisoamylat für sich, oder in Gegenwart von NaOH oder von Natriumisovalerianat (LÖLICH, GEUTHER, A. 202, 297). — Ziemlich dickes Oel. Spec. Gew. = 0,961 bei ...°; Siedep.: 268—270°. — Das Natriumsalz ist nicht krystallinisch, äufserst zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol.

Säuren $C_{11}H_{20}O_2$.

1. **Petroleumsäure** $C_6H_{13}.CH.C(OH).CH_3$ (?). *Vorkommen.* Im schweren walachischen Steinöl (HELL, MEDINGER, B. 7, 1217; 10, 451). — *Darstellung.* Das Steinöl wird destillirt, das Destillat mit Natronlauge geschüttelt und der alkalische Auszug mit Schwefelsäure gefällt. Die rohe Säure wird mit Alkohol und Salzsäure behandelt, die gebildeten Ester fraktionirt und dann durch alkoholisches Kali verseift. — Flüssig; Siedep.: 250—260°; spec. Gew. = 0,982 bei 0°; = 0,969 bei 23°. Bleibt bei — 80° flüssig. Brom wirkt erst beim Erwärmen und dann substituirend ein. Schmelzendes Kali ist ohne Wirkung, ebenso salpetrige Säure. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (1,3) werden Essigsäure und

eine Säure $C_9H_{18}O_2$ gebildet. Die Petroleumsäure ist eine schwache Säure, alle ihr sind amorph.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Abdampfen mit Hinterlassung freier Säur Salze der fixen Alkalien haben die Consistenz der Schmierseife. — Das Baryums honigartig. — Das Bleisalz ist ein in Aether leicht lösliches, klebriges Pflaster. — Das S salz $Ag.C_{11}H_{19}O_2$ ist ein käsiger Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{11}H_{19}O_2$. Siedep.: 236—240° bei 739 mm; spec. Gew. = bei 0°; = 0,919 bei 27°. Kommt der Petroleumsäure wirklich die Formel $C_{11}H_{20}$ so gehört sie wegen ihres abweichenden Verhaltens (gegen Brom und Kali) nic Akrylsäurereihe, sondern zu einer andern Reihe organischer Verbindungen.

2. **Undecylensäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Ricinusöl im luftverd Raume (KRAFFT, *B.* 10, 2035). $C_{18}H_{34}O_3 = C_{11}H_{20}O_2 + C_7H_{14}O$. — Krystal
Ricinolsäure Oenanthol
Schmelzp.: 24,5°. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 275°, al 198—200° bei 90 mm. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Non $C_9H_{18}O_2$. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Nimmt Brom auf und bildet bei 38° schmelzende Krystalle $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, welche durc holisches Kali in HBr und die Säuren $C_{11}H_{19}BrO_2$ und $C_{11}H_{18}O_2$ gespalten werde

$Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$. Flache Nadeln oder Blättchen. Löslich in 1073 Thln. Wasser vo (BECKER, *B.* 11, 1412).

9. Säure $C_{12}H_{22}O_2$.

Damolsäure. *Vorkommen.* Im Kuhharn (STAEDELER, *A.* 77, 27). — Oel flüchtig. — Das Baryumsalz krystallisirt in flachen Prismen und schmilzt be hitzen (Unterschied von Damalursäure).

10. Säure $C_{15}H_{28}O_2$.

Cimicinsäure. *Vorkommen.* Frei, in der grauen Blattwanze (Rhaphigaster pennis, Illigen) und daraus durch starken Alkohol ausziehbar (CARIUS, *A.* 114, 1 Krystallisirt aus Aether in Prismen. Schmelzp.: 43,8—44,2°. Unlöslich in ' schwer löslich in absolutem Alkohol.

Die Alkalisalze $Na.C_{15}H_{27}O_2$ und $K.C_{15}H_{27}O$ sind amorph, seifenartig. D Ca-, Mg-, Pb-Salz sind amorphe Niederscchläge.

Das Chlorid $C_{15}H_{27}O.Cl$ ist fest und giebt mit Alkohol den flüssigen Aethy $C_2H_5.C_{15}H_{27}O_2$.

11. Säuren $C_{16}H_{30}O_2$.

1. **Hypogäsure.** *Vorkommen.* Als Glycerid im Erdnussöl (aus den Frücht Arachis Hypogaea), neben Arachinsäure und Oelsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 9 — *Bildung.* Bei der Oxydation von Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ an der Luft (HOPPE, . 324). — *Darstellung.* Erdnussöl wird mit schwacher Natronlauge verseift und die freien in der kleinsten Menge heifsen Alkohols gelöst. Beim Erhalten krystallisrt Arachinsäur Filtrat wird im Wasserstoffstrome verdampft, der Rückstand ausgepresst und in heifsem . gelöst. Dies wiederholt man so oft, bis beim Erkalten keine Krystalle sich ausscheiden. Verdunsten des Alkohols (im Wasserstoffstrome) bleiben kleine Krystalle von Hypogäsäure (DER, *A.* 143, 22). — Nadelförmige Aggregate. Schmelzp.: 33°. Leicht löslich in A Giebt bei der Destillation Sebacinsäure. Oxydirt sich an der Luft. Verbindet sich mit (2 Atomen) Brom. Wird von salpetriger Säure in die isomere Gaïdinsäure geführt.

Salze: GÖSSMANN, SCHEVEN. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Körniger Niederschlag. — $Cu\bar{A}_2$ (be Blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{29}O_2$. Nicht flüchtiges Oel, sehr schwer löslich in A (G., S.).

Gaïdinsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in Hypogäsäure WELL, GÖSSMANN, *A.* 99, 307). — *Darstellung.* Hypogäsäure wird mit gewöhnlicher erwärmt, bis NO_2-Dämpfe auftreten, und dann rasch abgekühlt (SCHRÖDER). — Krystall Masse. Schmelzp.: 39°. In Alkohol leicht löslich. Nimmt direkt 2 Atome Bro — $Na.C_{16}H_{29}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — $Cu\bar{A}_2$. Blaugrüner, körnig-k nische Masse (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol. Schmilzt etwas über 120° unzer

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{29}O_2$. Blättrig, in Alkohol ziemlich schwer löslich. bei 9—10° fest. Unzersetzt flüchtig.

Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibrompalmitinsäure (S. 2 alkoholischem Kali (SCHRÖDER). — Verbindet sich mit Brom zu Tribrompalmitins

Dibromhypogäsäure $C_{16}H_{28}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ und ! Atomen) Brom.

2. **Physetölsäure.** Im Wallrathöl (aus dem Kopfe des Pottwalls, Physeter macroce-alus SHAW) (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 177). — Schmelzp.: 30°. Oxydirt sich an der Luft. ebt bei der Destillation keine Sebacinsäure. Wird von salpetriger Säure nicht ver-ändert. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Krystalle, löslich in kochendem Alkohol. — Das Bleisalz löst sich Aether.

Säuren $C_{18}H_{34}O_2$.

. **Oelsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden (= Trioleïn) in den meisten sigen und festen Fetten. Namentlich die fetten Oele (Baum-, Oliven-, Mandelöl, an) sind reich an Oelsäure. Grofse Mengen Oelsäure werden als Nebenprodukt bei Stearinkerzenfabrikation gewonnen (Elaïn). Auch das Oel des Samens von Moringa ra (Moringasäure) hält Oelsäure (ZALESKY, *B.* 7, 1013). — *Darstellung.* Mandelöl mit Kalilauge verseift, die Seife mit HCl zerlegt, die freien Säuren mit PbO bei 100° irt und das ölsaure Blei durch Aether ausgezogen. Die aus dem Bleisalze durch HCl in beit gesetzte Oelsäure wird mit $BaCl_2$ und überschüssigem NH_3 gefällt, der getrocknete erschlag aus Weingeist umkrystallisirt und dann durch Weinsäure zerlegt (GOTTLIEB, *A.* 38). — Die Oelsäure der Stearinfabriken wird bei 0° filtrirt (resp. abgesogen) und dann an oder Baryt gebunden. — Trennung der Stearinsäure von der Oelsäure (durch Al-l und Essigsäure): DAVID, *Fr.* 18, 622. — Geruch- und geschmacklose Nadeln. Schmelzp.: (GOTTLIEB). Spec. Gew. = 0,898 bei 14° (CHEVREUL). Zerfällt bei der Destillation ebacin-, Essig-, Carpryl- und Caprinsäure, CO_2, H_2O und Kohlenwasserstoffe. Lässt im Dampfstrome bei 250° unzersetzt überdestilliren (BOLLEY, BORGMANN, *Z.* 1866, . Die alkoholische Lösung der reinen Säure reagirt neutral. Die reine Oelsäure sich ziemlich gut an der Luft. Die unreine Säure absorbirt lebhaft Sauerstoff und irt dann sauer. Zerfällt beim Schmelzen mit Kalk in Essigsäure und Palmitinsäure RRENTRAPP, *A.* 35, 196). Verbindet sich direkt mit Brom. — Wird von Salpetersäure aft oxydirt. Es entstehen hierbei die flüchtigen Fettsäuren von der Ameisensäure bis Caprinsäure und nicht flüchtige Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, namentlich Korksäure. — Geht h wenig salpetrige Säure in feste Elaïdinsäure über. — Oelsäure und Elaïdin-e werden beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 200—210° zu Stearin-re $C_{18}H_{36}O_2$ reducirt (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579).

Die ölsauren Salze sind meist leicht schmelzbar und lösen sich in Weingeist und entlich in Aether (Unterschied von dem Salze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$) (CHEVREUL). Alkalisalze sind Seifen.

Salze: CHEVREUL; VARRENTRAPP. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Krystallisirt aus absolutem (nicht aus rhaltigem) Alkohol. Löst sich in 10 Thln. Wasser bei 12°; in 20,6 Thln. Weingeist (0,821) 13°; in 100 Thln. siedendem Aether (CH.). Wird aus der wässrigen Lösung durch NaCl chieden. Die medicinische Seife (Sapo medicatus), aus Olivenöl und Natronlauge be-, besteht wesentlich aus ölsaurem Natrium (mit 7% Na_2O und 3% H_2O). — $K.C_{18}H_{33}O_2$. hsichtige Gallerte, löslich in 2,15 Thln. Weingeist (0,821) bei 10° und in 4 Thln. kaltem er (CH.). Zerfällt durch viel Wasser in unlösliches saures Salz und freies Kali. Löst sich),1 Thl. siedendem Aether. — $MgĀ_2$. Körnchen. — $CaĀ_2$. Pulver, löslich in Alkohol und er. — $SrĀ_2$. — $BaĀ_2$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochen-Alkohol. Backt bei 100° zusammen, ohne zu schmelzen (GOTTLIEB). — $ZnĀ_2$. — $PbĀ_2$. rig; schmilzt bei 80° zum gelben Oel (GOTTLIEB). Das gewöhnliche Bleipflaster der heken (aus Olivenöl oder Schweinefett und Bleiglätte dargestellt) besteht zum gröfsten Theile ölsaurem Blei. — $CuĀ_2$. Grüner Niederschlag. — AgĀ.

Methylester $CH_3.C_{18}H_{33}O_2$. Oel; spec. Gew. = 0,879 bei 18°. Geht durch sal-saures Quecksilberoxydul in elaïdinsaures Methyl über (LAURENT, *A.* 28, 257).

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_2$. Oel; spec. Gew. = 0,871 bei 16° (LAURENT).

Amid $C_{18}H_{33}O.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt Mandelöl (ROWNEY, *J.* 1855, 532) oder aussöl mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte stehen (CARLET, *J.* 1859, 368). — Krys-arzen; Schmelzp.: 75° (C.), 78—81° (R.).

Monobromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibromstearinsäure und alkoholi-s Kali (OVERBECK, *A.* 140, 47). — Wurde nicht rein erhalten. Ist wahrscheinlich allisirt. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom. Giebt mit alkoholischem Kali 10° Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

Dibromölsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Stearolsäure und Brom (OVERBECK). ickes Oel, unlöslich in Wasser, verbindet sich direkt mit Brom. Alkoholische Kali-g wirkt erst bei 100° ein.

Elaïdinsäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf reine säure (BOUDET, *A.* 4, 11; LAURENT, *A.* 28, 253; MEYER, *A.* 35, 174). Auch das öls Glycerin (Trioleïn) wird durch salpetrige Säure in festes elaïdinsaures Glycerin ü geführt. Daher erstarren ölsäurehaltige fette Oele beim Behandeln mit salpetriger Sä — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 44—45° (MEYER). Destillirt unzersetzt. Reagirt stark sauer. In Alkohol sehr leicht löslich. Verbindet sich d mit Brom. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Palmitinsäure.

Salze: MEYER. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Blättchen; zerfällt beim Stehen mit Wasser in N und Schuppen des Salzes $Na.C_{18}H_{33}O_2.C_{18}H_{34}O_2$. — $Ba\bar{A}_2$ und $Pb\bar{A}_2$ werden als Nieder erhalten. — $Ag\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Löst sich, nach dem Trocknen, wenig in W Alkohol und Aether. Krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak in kleinen Säulen.

Methylester $CH_3.C_{18}H_{33}O_2$. Oel; spec. Gew. = 0,872 bei 18° (LAURENT).

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_2$. Oel; spec. Gew. = 0,868 bei 18°. Siedet nicht u setzt bei etwas über 370° (LAURENT).

Amid $C_{18}H_{33}O.NH_2$. *Bildung.* Aus Elaïdin (elaïdinsaurem Glycerin) und al lischem NH_3 (ROWNEY, *J.* 1855, 532). — Krystalle; Schmelzp.: 92—94°.

2. **Säure aus Stearinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von bromstearinsaurem S mit Wasser (OUDEMANS, *J.* 1863, 335). — Amorph; Schmelzp.: 35°. Leichter lösli Alkohol als Elaïdinsäure.

3. **Jodstearidensäure** $C_{18}H_{33}JO_2$. *Bildung.* Aus Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, W Phosphor und Jod bei 100° (CLAUS, *B.* 10, 1917). — Oel; geht beim Kochen mit und Salzsäure in Stearinsäure über. Verbindet sich direkt mit Brom.

13. Säure $C_{19}H_{36}O_2$.

Döglingsäure. *Vorkommen.* Döglingsaures Glycerin ist der Hauptbestand des Döglingthrans (SCHARLING, *J.* 1847/8, 567). — *Darstellung.* Man verseift den mit PbO und zieht das döglingsaure Blei mit Aether aus. — Gelbes Oel, erstarrt einige G über 0°. — $Ba(C_{19}H_{35}O_2)_2$. Wird durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus Weingeist.

Aethylester $C_2H_5.C_{19}H_{35}O_2$. Oelig.

14. Säure $C_{22}H_{42}O_2$.

Erucasäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im fetten Oel des schw und weifsen Senfsamens (DARBY, *A.* 69, 1); im Rüböl (von Brassica napus; WEBSK 1853, 443); im fetten Oel der Traubenkerne (FITZ, *B.* 4, 442). — *Darstellung.* I wird mit PbO verseift und das Bleipflaster wiederholt mit Aether extrahirt. Das meiste e saure Blei bleibt im unlöslichen Rückstande rein zurück (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41). — K tallisirt aus Alkohol in langen feinen Nadeln. Schmelzp.: 33—34° (OTTO, *A.* 127, Sehr leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von schme dem Kali in Essigsäure und Arachinsäure gespalten (FITZ). Geht durch salpetrige S in die isomere Brassidinsäure über. — Erucasäure und Brassidinsäure geben mit und P bei 200—210° Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579). — $Na.C_{22}H$ (WEBSKY, *J.* 1853, 444). — $Ba\bar{A}_2$. Durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus viel Wei in Warzen (DARBY; OTTO). — $Pb\bar{A}_2$. Löst sich schwer in kaltem Aether, leicht in hei Löst sich sehr leicht in heifsem Benzol, schwer in kaltem (FITZ). — $Ag\bar{A}$ (DARBY).

Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (HAUSSKNECHT). — Fest; Schme 33—34°. Verbindet sich direkt mit Brom. Geht durch alkoholisches Kali bei 140— in Behenolsäure über.

Dibromerucasäure $C_{22}H_{40}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und I (HAUSSKNECHT). — Blättchen; Schmelzp.: 46—47°. Alkoholisches Kali wirkt nich Siedehitze, wohl aber bei 150°, ein.

Brassidinsäure. *Bildung.* Erucasäure wird mit verd. HNO_3 so lange auf 60- erhitzt, bis Gasentwickelung eintritt, und dann sofort abgekühlt (HAUSSKNECHT, *A.* 54; vgl. WEBSKY, *J.* 1853, 444). Nach FITZ lässt man durch die geschmolzene S 5 Minuten lang salpetrige Säure streichen. — Krystallisirt aus Alkohol in Blätt Schmelzp.: 60° (H.), 56° (F.). Verbindet sich direkt mit Brom. In Alkohol und A schwerer löslich als Erucasäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Arachinsäure $C_{20}H$ (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1877, 728).

Salze: HAUSSKNECHT. — $NaC_{22}H_{41}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — Magnesiumsalz ist in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Alkohol. — Das Bleisalz i warmem Aether äufserst schwer löslich.

IX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Säuren von der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ entstehen: 1. durch Anlagerung von CO_2 an die iatrium-)Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. $C_2HNa + CO_2 = C_3HO_2.Na$. urch Behandeln von substituirten Säuren $C_nH_{2n-2}Cl_2O_2$ oder $C_nH_{2n-4}ClO_2$ mit hem Kali. $C_4H_5ClO_2 - HCl = C_4H_4O_2$ und $C_{18}H_{30}Br_2O_2 - 2HBr = C_{18}H_{28}O_2$. urch zweimalige Einführung eines Alkoholradikals C_nH_{2n-1} in 1 Mol. Essigsäure: $_2.CO_2H$ (siehe Diallylessigsäure). — Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ nehmen direkt (2 und 4 Atome) auf, ebenso Haloïdsäuren und (2 Atome) Wasserstoff, doch ı nur selten eine Addition von 4 Atomen Wasserstoff zu bewirken.
höheren Homologen $C_nH_{2n-4}O_2$ liefern bei der Oxydation mit rauchender Sal- e Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ mit **gleichem** Kohlenstoffgehalt und daneben (zwei- Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, sowie aldehydartige Körper $C_nH_{2n-2}O_2$ mit **halb** so viel ff im Molekül. $2C_{18}H_{28}O_2 + O_7 = C_{18}H_{28}O_4 + C_9H_{14}O_4 + C_9H_{14}O_2$.

$C_3H_2O_2$.

orpropiolsäure $C_3HClO_2 = CCl : C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von akrylsäure mit Barytwasser auf 65—70° entsteht chlorpropiolsaures Baryum H, *A.* 203, 92). $C_3H_2Cl_2O_2 = C_3HClO_2 + HCl$. — Das Baryumsalz wird mit gt und die freie Säure in Aether aufgenommen. — Das Silbersalz ist schwer Wasser. Es explodirt beim Erwärmen, durch conc. H_2SO_4 und durch Schlag. nnten Säuren übergossen entwickelt es selbstentzündliches Chloracetylen C_2HCl.

mpropiolsäure $C_3HBrO_2 = CBr : C.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in kleiner im Eintragen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ in mit Wasser angerührtes Baryt- ACKSON, HILL, *B.* 11, 1675). $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3HBrO_2 + HBr + CH_2O_2$ säure). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein. Das Baryum- $(C_3BrO_2)_2$ krystallisirt in kleinen Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser und ınd zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromacetylen C_2HBr, CO_2 und $BaCO_3$. $)_2 + H_2O = 2C_2HBr + BaCO_3 + CO_2$. — Das Silbersalz zersetzt sich schon älte in Bromacetylensilber und CO_2. $Ag.C_3BrO_2 = C_2BrAg + CO_2$.

lsäure $C_4H_4O_2 = CH_3.C : C.CO_2H$.
ung. Beim Kochen von β-Chlorcrotonsäure $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ mit über- r Kalilauge (GEUTHER, *Z.* 1871, 245). — Allylennatrium C_3H_3Na verbindet sich it CO_2 zu tetrolsaurem Natrium (LAGERMARK, *Ж.* 12, 290). — *Darstellung.* β-Chlorcrotonsäureäthylester (das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Acetylessigäther) Stunden lang mit 80 g KOH, 480 g Wasser und 100 g Alkohol auf dem Wasserbade r gekocht. Man destillirt den Alkohol ab, säuert den Rückstand mit H_2SO_4 an und hlorisocrotonsäure ab. Dem sauren Rückstand entzieht man durch alkoholfreien Aether säure (KAHLBAUM, *B.* 12, 2338).
pakte, breite Tafeln. Schmelzp.: 76°; Siedep.: 203°. Sublimirt leicht (K.); nd unter beträchtlichem Verlust (L.) in Blättern. Mit Wasserdämpfen nicht Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$. — ei 211° (bei der Dampfdichtebestimmung) glatt in CO_2 und Allylen C_3H_4. Ver- ch direkt mit Brom (LAGERMARK). Beim Einleiten von HCl in eine alkoho- sung der Säure entsteht Chlorcrotonsäureester (L.).
Salze sind bis auf das Silber- und Quecksilbersalz leicht löslich in Wasser und Sie reduciren schon in der Kälte Gold- und Quecksilberoxydullösungen (LAGER- - $NH_4.C_4H_3O_2$. Gummi, wird mit der Zeit krystallinisch. Schmelzp.: 145°. — LiĀ Zerfließlich. — NaĀ. Krystallinisch. — KĀ (bei 100°). Flache Prismen (aus Al- cht löslich in Alkohol. — $MgĀ_2 + 3H_2O$. — $CaĀ_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln; ver- ı Erhitzen. — $BaĀ_2 + 3H_2O$. Warzen. — $ZnĀ_2 + H_2O$. Besenförmige, kleine Pris- absolutem Alkohol; charakteristisch), leicht löslich in absolutem Alkohol. — $CdĀ_2$ Nadeln; löslich in 40 Thln. Alkohol (von 92%) bei 15°. — $PbĀ_2 + H_2O$. Kleine ıus Alkohol); löslich in 65 Thln. Alkohol (von 92%) bei 20°. Zersetzt sich beim it Wasser. — $CuĀ_2 + xH_2O$. Blaue, rhombische Tafeln. — Das Silbersalz zerfällt der Kälte in CO_2 und Allylensilber. — Die Darstellung eines Aethylesters gelingt ERMARK).

rid $C_4H_3O.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Natriumsalzes mit einem ab- Gemisch von Aether und PCl_3 (LAGERMARK). — Flüssig; raucht an der Luft. eständig; verkohlt beim Erhitzen. Wird durch Wasser leicht zersetzt. Liefert umalkoholat Chloräthyl. $C_4H_3OCl + C_2H_5ONa = C_2H_5Cl + Na.C_4H_3O_2$.

3. Säuren $C_6H_8O_2$.

1. **Sorbinsäure.** *Vorkommen.* Im Safte der unreifen Vogelbeeren (HOFMA 110, 129). — *Darstellung.* Der Saft unreifer Vogelbeeren wird mit Kalk unvollständi tralisirt, durch Concentriren der saure äpfelsaure Kalk entfernt und das Filtrat mit Sc säure destillirt. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt, eingedampft und mit H_2SO_4 Die rohe ölige Säure erwärmt man gelinde mit festem Kali, um fremde Beimengungen stören. — Krystallisirt aus einem siedenden Gemenge von 1 Vol. Alkohol und Wasser in zolllangen Nadeln. Schmelzp.: 134,5°. Siedet bei 228° unter Zersetzung sich mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Na amalgam Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$. Eine Lösung von Sorbinsäure in CS_2 2 und 4 Atome Brom auf (S. 370 u. 278). Verbindet sich mit rauchender Brom stoffsäure in der Kälte zu Dibromcapronsäure (S. 278); mit HJ entsteht abe capronsäure $C_6H_{11}JO_2$. — $Ca(C_6H_7O_2)_2$. — $Ba(C_6H_7O_2)_2$. Silberglänzende Schupp siedendem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem. In Alkohol schwerer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_7O_2$. Siedep.: 195,5°.

Das **Chlorid** entsteht aus der Säure und PCl_5. Es giebt mit NH_3 das $C_6H_7O.NH_2$, welches in Nadeln krystallisirt und sich in Wasser und Alkohol löst.

2. **Isosorbinsäure** $(CH_3)_2.CH.C \vdots C.CO_2H$. *Bildung.* Isopropylacetylennatrium $CH.C \vdots C.Na$ verbindet sich heftig mit Kohlensäureanhydrid (LAGERMARK, ELT Ж. 11, 125). Da dem Isopropylacetylennatrium die Verbindung C_5H_9Na beigeme so entsteht neben Isosorbinsäure eine Säure $C_6H_{10}O_2$, die bisher nicht von Erste trennt werden konnte. — Flüssig. Verbindet sich direkt mit rauchender Brom stoffsäure zu $C_6H_{10}Br_2O_2$.

3. **Säure $C_6H_8O_2$ aus Brenzterebinsäure.** *Bildung.* Die Säure $C_6H_8Br_2$(Brenzterebinsäure und Brom) wird mit alkoholischem Kali gekocht (MIELCK, *A.* 1 — Krystallinische Masse, in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzp.: 93—96 Wasserdämpfen flüchtig. — Das Baryumsalz $Ba(C_6H_7O_2)_2$ ist amorph.

4. Ein **Aldehyd** C_6H_8O entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Crotonaldehyd und Acetaldehyd mit etwas $ZnCl_2$ auf 100° (KEKULÉ, *A.* 162, 105). — Siedep.: 172°. durch Oxydation in eine krystallisirte Säure über, deren Silbersalz ebenfalls kryst

4. Säure $C_7H_{10}O_2$.

Benzoleïnsäure $C_7H_{10}O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriuma auf eine siedende, gesättigte, wässrige Lösung von Benzoësäure, neben Benzylalkoh einem krystallisirten Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (HERRMANN, *A.* 132, 75). Während der R ist die Lösung durch Salzsäuregas sauer zu erhalten. — Baldrianartig, äufserst w riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Schwache Das Na- und K-Salz sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich rasch an der Lu

Der **Ester** $C_2H_5.C_7H_9O_2$ ist ölig. Er nimmt an der Luft einen sehr unange Geruch an.

5. Säure $C_8H_{12}O_2$.

Diallylessigsäure $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, Ally und Essigsäure, beim Kochen von Diallylacetessigäther mit concentrirter wässrige lauge. $CH_3.COC(C_3H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KOH = CH(C_3H_5)_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + C_2$ (WOLFF, *A.* 201, 49; REBOUL, *Bl.* 29, 228). — Diallylmalonsäure $C(C_3H_5)_2(CO_2H$ fällt beim Erhitzen in CO_2 und Diallylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 1 Unangenehm riechendes Oel; Siedep.: 221—222° (W.), 219—220° (C., B.), 224—22 spec. Gew. = 0,9578 bei 13° (R.); = 0,9495 bei 25° (gegen Wasser von 17,5°). F löslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wird von Kaliumperma zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt und von Salpetersäure (pec. Gew. = 1,2) zu Trica säure (W). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung.

$Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Feine Blättchen, in heifsem Wasser weniger löslich als in (W). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich (W.). — AgĀ. Niede aus feinen glänzenden Schüppchen bestehend (W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,4 und bei Siedehitze 0,754 Thle. Salz (C., B.).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{11}O_2$. Siedep. 195° (REBOUL).

6. Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$.

Bildung. Beim Einleiten (20—25 Liter) Luft in eine kochende Lösung von N campher $C_{10}H_{15}NaO$ (100 g Campher, 300 g Xylol, 12 g Natrium) in Xylol, neben Ca

...re. $C_{10}H_{15}NaO + O = C_{10}H_{15}NaO_2$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 70). — Zähe Masse, ...erer als Wasser. Löslich in 600 Thln. Wasser von 19°. Sehr leicht löslich in CS_2, ...her und Alkohol. Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = + 15° 45'$. ...d bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure fast fest, hart und brüchig. Giebt der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat Camphersäure, neben wenig Essig...re und Toluylsäure (?). — Beim Glühen des Calciumsalzes mit Calciumformiat entsteht ...mpher $C_{10}H_{16}O$, neben Camphren $C_9H_{14}O$ (S. 377) (MONTGOLFIER, *Bl.* 31, 529).

Das Kupfersalz $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$ (bei 140°) ist ein grüner Niederschlag, löslich in starkem ...hol, C_6H_6, $CHCl_3$.

...äuren $C_{11}H_{18}O_2$.

Undecolsäure. *Bildung.* Aus Undecylensäurebromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ (S. 372) und ...holischem Kali bei 180° (KRAFFT, *B.* 11, 1414). — Dünne Blättchen; Schmelzp.: ...°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, ...t in Alkohol u. s. w. Giebt beim Schmelzen mit Kali Oenanthsäure (?) und beim ...ndeln mit rauchender Salpetersäure Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

$Ca(C_{11}H_{17}O_2)_2 + H_2O$. — $Ba(C_{11}H_{17}O_2)_2$. Warzige Krusten, löslich in 212 Thln. Wasser 15,5°. — $Ag.C_{11}H_{17}O_2$.

Diäthenyläthyl-Isopropylessigsäure (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO, 160°, über ein Gemenge von Natrium-Isovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 324). — Flüssig; Siedep.: 270—280°.

...yristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$.

Darstellung. Man leitet (2 Mol.) Chlor durch auf 100° erhitzte Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (MASINO, *A.* 202, 175). — Gelbliches Oel. ...rrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°. Wird durch NO_2 nicht fest. Giebt Zucker und Schwefelsäure die PETTENKOFER'sche Reaktion.

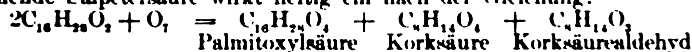
Dibrommyristolsäure $C_{14}H_{24}Br_2O_2$. *Bildung.* Das Additionsprodukt von Brom Myristolsäure $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in HBr und Dibrommyristolsäure, welche beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wieder ...yristolsäure übergeht (MASINO).

...äure $C_{15}H_{26}O_2$ (?).

Diamenylvaleriansäure. *Bildung.* Entsteht, neben Amenylvaleriansäure $C_{10}H_{18}O_2$, ...Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisoamylat ...ONa und Natriumisovalerianat $C_5H_9O_2Na$ (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 304). — ...ig; Siedep.: 300—306°.

...äuren $C_{16}H_{28}O_2$.

Palmitolsäure. *Bildung.* Aus Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$ (oder aus beiden ...mpalmitinsäuren $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ (S. 279), und alkoholischem Kali bei 170—180° (SCHRÖ..., *A.* 143, 27). — Feine seideglänzende Nadeln. In Wasser unlöslich, sehr leicht lös...n Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 42°. Verbindet sich direkt mit 2 und 4 Atomen ... Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein nach der Gleichung:



$$2C_{16}H_{28}O_2 + O_7 = C_{16}H_{28}O_4 + C_8H_{14}O_4 + C_8H_{14}O_3$$

Palmitoxylsäure Korksäure Korksäurealdehyd

$Ba(C_{16}H_{27}O_2)_2$. Entsteht beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer concen... Lösung von Baryumacetat in verdünntem Alkohol; in Wasser und kaltem Alkohol unlös...scheidet sich aus kochendem absoluten Alkohol als glänzende körnig-krystallinische Masse. — $Ag.C_{16}H_{27}O_2$. Amorpher Niederschlag. Schwärzt sich sehr leicht am Licht.

...rompalmitolsäure $C_{16}H_{27}BrO_2$. *Bildung.* Aus Tribromstearinsäure und alkoho...m Kali (SCHRÖDER). — Fest; Schmelzp.: 31°.

Leinölsäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Leinöl. — *Darstellung.* ...rseift Leinöl mit Natronlauge, löst die ausgesalzene Seife in Wasser und fällt mit $CaCl_2$. Niederschlage wird das leinölsaure Salz durch Aether entzogen und daraus die freie Säure ...hieden. Man löst Letztere in Alkohol, fällt mit NH_3 und $BaCl_2$ und krystallisirt den ...rschlag wiederholt aus Aether um (SCHÜLER, *A.* 101, 252). — Schwach gelbliches Oel; bei —18° flüssig; spec. Gew. = 0,9206 bei 14°. Liefert mit salpetriger Säure kein Produkt. — Oxydirt sich an der Luft zu einer harzigen Säure $C_{16}H_{26}O_5$ und zu...zu neutralem, in Aether unlöslichem Linoxyn $C_{32}H_{54}O_{11}$ (MULDER, *J.* 1865, 324). ...n Salpetersäure wird Leinölsäure zu Korksäure oxydirt (SACC, *A.* 51, 213). — Die der Leinölsäure krystallisiren nicht. Die ätherische Lösung des Bleisalzes hinter...an der Luft das Bleisalz der Oxyleinölsäure $C_{16}H_{28}O_3$.

Brom wirkt heftig auf Leinölsäure ein, unter Entbindung von HBr. **Kalter** entzieht dem Reaktionsprodukte ein Oel, während die Säure $C_{18}H_{26}Br_4O_4$ (= $C_{18}H$ + $2H_2O$) zurück bleibt. Diese krystallisirt aus kochendem Alkohol in **Blättchen** (S GUTH, *Z.* 1865, 563).

11. Elaeomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden, neben Elaeolsäure, im **Oel der** von Elaeococca vernicia (CLOËZ, *Bl.* 26, 286 und 28, 24). — **Rhombische Tafeln**, in sehr leicht löslich. Schmelzp.: 48°. Wird an der Luft harzig durch **Sauerstoffab** Eine alkoholische Lösung der Säure scheidet am Licht Blättchen der **isomeren** stearinsäure aus, die bei 71° schmilzt. War das Elaeococcaöl dem **Lichte au** so enthält es elaeostearinsaures Glycerin. — Elaeomargarinsäure und **Elaeostea** verwandeln sich beim Erhitzen in mit Wasserstoff gefüllten Röhren auf 175—180 isomere, flüssige Elaeolsäure (CLOËZ, *J.* 1878, 738).

12. Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

Bildung. Aus Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ oder den beiden Dibromstear $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (OVERBECK, *A.* 140, 49). — **Krystall** Alkohol in langen Prismen. Schmelzp.: 48°. Destillirt größtentheils **unzersetzt.** In unlöslich; in kaltem Alkohol wenig, in heißem leicht löslich. Verbindet **sich direkt** m 4 Atomen Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Liefert mit rauchender **Salpetersäure** oxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$, Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und Azelaïnsäurealdehyd (LIMPACH (*A.* 190, 297) erhielt bei dieser Reaktion, außer **Stearoxylsäure und** säure, Pelargonsäure und Stickoxydpelargonsäure, aber keinen **Azelaïnsäureald** Beim Schmelzen mit Kali, in niederer Temperatur, entsteht eine **bei 21° schm** Säure $C_{16}H_{30}O_2$ (Hypogäsäure?) und beim Schmelzen bei **möglichst hoher Te** Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ (MARASSE, *B.* 2, 359). — **Die Salze der Stearolsäure** lisiren gut.

$Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. — Ba(C wird aus wässriger Lösung durch Fällung erhalten. Scheidet sich aus kochendem Alko tallinisch aus. — $Ag.C_{18}H_{31}O_2$. Körniger Niederschlag.

13. Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$.

Bildung. Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 1 (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41). — Nadeln; Schmelzp.: 57,5°. Leicht löslich in al Alkohol, nicht in Wasser. Verbindet sich mit 2 und 4 Atomen Brom. Giebt chender Salpetersäure Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$, Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ und de Aldehyd $C_{11}H_{20}O_3$.

$Mg(C_{22}H_{39}O_2)_2.3H_2O$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol. — $Ba(C_{22}H_{39}O_2)_2$. In W Alkohol unlöslicher Niederschlag.

B. Durch Behandeln von alkylirten Acetylessigäthern mit Brom entstehen sul Ketone, welche von alkoholischem Kali unter Bildung von Säuren $C_nH_{2n-4}O$ werden. $CH_3.CO.CHBr.CH_3 + H_2O = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ CO\ .CO \end{matrix} + HBr + H_4$ (DEMARÇAY, *A.* c 433). Diese Säuren sind nur als krystallisirte Hydrate $3C_nH_{2n-4}O_2 + H_2O$ bek nicht unzersetzt flüchtig sind. Sie lösen sich meist in siedendem Wasser und ge Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. Beim Schmelzen zerfallen sie glatt in Ameisensäure und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$.($C_nH_{2n-4}O_2 + 2H_2O$ = $+ C_{n-1}H_{2n-2}O_2$). Sie nehmen direkt Brom auf, werden aber von **Reduktion** nicht angegriffen. Mit PCl_5 liefern sie die Chloride $C_nH_{2n-4}O.Cl_2$, die noch nic Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ zurück verwandelt werden konnten. — Es sind kräftige Säuren, bonate zerlegen, deren Salze aber meist der eigenthümlichen Formel $2Me_2O.5C_n$ entsprechen. DEMARÇAY betrachtet diese Säuren als Diketone $C_nH_{2n}(CO)_2$.

1. Tetrinsäure $3C_4H_4O_2 + H_2O$.

Darstellung. Man übergießt 72 g Methylacetessigäther $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2$(10 g Wasser und setzt unter Abkühlen allmählich 80 Thle. Brom hinzu. Nach 10—11 fügt man das 3—4 fache Volumen Wasser hinzu und zerlegt das gefällte Oel durch f und etwas Alkohol. Vom Produkte wird der Alkohol ducrh Wasserdampf abdestillirt Rückstand mit HCl zerlegt. Die abgeschiedene Tetrinsäure krystallisirt man zunächst a und dann aus mit Alkohol versetztem Chloroform um (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 45 *Bl.* 33, 518). — Lange Nadeln oder trikline Prismen. Schmelzp.: 189°. Sied

zung bei 268—280°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. **löst** sich bei 13,5° in 65,7 Thln. Wasser. Kaum löslich in $CHCl_3$, ziemlich lös-**kochendem**, mit etwas Alkohol versetztem Chloroform. Verharzt beim Erhitzen **rdünnter** Salzsäure auf 150°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 150° glatt in **säure** und Propionsäure. $C_4H_4O_2 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_3H_6O_2$. — Rauchende **säure** bildet in der Kälte krystallisirte Nitroverbindungen; in der Wärme findet **'erbrennung** statt. $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2 und Essigsäure. — Natriumamalgam, **ink** und HCl sind ohne Wirkung. — Tetrinsäure bildet mit Brom ein sehr unbe-**s** öliges Additionsprodukt. Tetrinsäure ist eine kräftige Säure, deren gut krys-**Salze** meist der Formel $5C_4H_4O_2.2Mé_2O$ entsprechen; doch giebt es auch Salze **$Mé_2O$** und $2C_4H_4O_2.Mé_2O$.

H_4 ?$O.5C_4H_4O_2$. In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. — $2Na_2O.5C_4H_4O_2 + 12H_2O$. **'afeln.** — $2K_2O.5C_4H_4O_2$. Sehr feine Blättchen. — $2MgO.5C_4H_4O_2 + 10H_2O$. Krys-**r leicht** löslich in Wasser. Verliert bei 100° $8H_2O$. — $2CaO.5C_4H_4O_2 + 2H_2O$. Sphä-**rystalle.** Sehr leicht löslich in Wasser. — $2BaO.5C_4H_4O_2 + 3H_2O$. Seideglänzende, in **Vasser** sehr leicht lösliche Krystallmasse. Entsteht beim Sättigen von Tetrinsäure mit der Hitze und Verdampfen der Lösung in der Kälte. Krystallisirt bei 80—100° mit **Neutralisirt** man die Säure mit Baryt in der Kälte, so erhält man das in Wasser wenig **Salz** $BaO.2C_4H_4O_2 + H_2O$, welches bei längerem Abdampfen mit Wasser in Baryt und $2BaO.5C_4H_4O_2$ zerfällt. — $2ZnO.5C_4H_4O_2 + H_2O$. Krusten. — $CuO.C_4H_4O_2$. Blaues **entsteht** beim Fällen des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ in der Hitze. — $2Ag_2O.5C_4H_4O_2$. **rystallnadeln**, wenig löslich in Wasser.

orid $C_4H_4O.Cl_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Tetrinsäure mit PCl_5. — **Siedep.**: 172°; spec. Gew. = 1,471 bei 10,5°. Wird von Wasser, Alkohol und **kaum** angegriffen. Giebt mit Chlor und Brom krystallisirte Additionsprodukte. **bei** längerem Aufbewahren unter Bildung einer flüchtigen, bei 98—99° schmel-**Säure**.

'bindung $C_4H_4O.Cl_4$. Tafeln; Schmelzp.: 49°. Wird von Wasser, Alkohol und in der Kälte nicht angegriffen.

'bindung $C_4H_4O.Cl_2.Br_2$. Krystalle; schmilzt unter Zersetzung bei 66°.

insäure $3C_6H_8O_2 + H_2O$.

lung. Entsteht aus Aethylacetessigäther $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ durch Be-**desselben** erst mit Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY. *A. ch.* 65). — Orthorhombische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 128°. Sehr leicht **Alkohol**, Aether und kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Chloro-**erfällt** beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Buttersäure. Bildet mit **flüssiges** Additionsprodukt.

$O.5C_5H_6O_2 + 2H_2O$. Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser. — $2BaO.5C_5H_6O_2$. **isch**, in Wasser sehr leicht löslich.

orid $C_5H_6O.Cl_2$. Flüssig; Siedep.: 189—191°. Wandelt sich allmählich in eine **n.** Nimmt direkt Chlor und Brom auf.

säure $3C_6H_8O_2 + H_2O$.

lung. Durch Behandeln von Propylacetessigäther erst mit Brom und dann **holischem** Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 468). — Grofse Tafeln (aus Wasser). **.**: 126°. Löst sich viel schwerer in H_2O, aber viel leichter in $CHCl_3$ als die **Homologen**. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Valeriansäure. **Chlorid** ist ein nicht unzersetzt siedendes Oel.

insäure $3C_6H_8O_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Isopropylacetessigäther mit Brom **holischem** Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 469). — Grofse orthorhombische Krys-**Aether**). Schmelzp.: 124°. Zerfällt leicht in Ameisensäure und Valeriansäure. $O.5C_6H_8O_2 + 16H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_8O.Cl_2$ ist flüssig und nicht destillirbar. Es bildet mit Brom eine **tallisirte** Verbindung, die bei 96° schmilzt.

insäure $3C_7H_{10}O_2 + H_2O$.

lung. Aus Isobutylacetessigäther mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY,] 20, 472). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°. Wird von **Ameisensäure** und Capronsäure zerlegt. Liefert mit Brom ein flüssiges Additions-— $2BaO.5C_7H_{10}O_2 + 10H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

X. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$.

Bildung. Die Dämpfe von Terpin $C_{10}H_{16}.2H_2O$ werden bei 400° über N geleitet (PERSONNE, *A.* 100, 253). Konnte von HEMPEL (*A.* 180, 86) nicht erh den. — Aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver. Schmelzp.: 90°; Sied In kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in siedendem. In Alkohol und A leicht löslich. Sublimirt in Blättern.

Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln, auch das Silbersalz krystallisirt, das ist ein Gummi.

2. Triäthenylbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2$.

Bildung. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natri und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 309). — Flüssig; Sie bis 260°.

3. Triäthenyläthylisopropylessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$.

Bildung. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumätl Natriumisovalerianat bei 160° (LOOS, *A.* 202, 324). — Dickölig; Siedep.: 280—

4. Pyroricinsäure $C_{18}H_{30}O_2$ (?).

Bildung. Bei der Destillation von Ricinusöl bis zum Aufblähen bleibt e schwammiger Rückstand, der nach dem Waschen mit Alkohol der Formel C $C_3H_5.C_{18}H_{29}O_2$ (Pyroricinsäureallylester?) entspricht (SLANEK, *J.* 1854, 464). D seifen dieses Rückstandes mit Kalilauge, Aussalzen u. s. w. wird die freie Py säure gewonnen. — Sie bildet eine gelbe, dickflüssige Masse. Beim Erhitzen mi kalk auf 200° soll aus ihr Caprylsäure entstehen. Das Bleisalz ist in Alk Aether unlöslich.

XI. Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Aus den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind bis jetzt keine Ketone dargestellt worden. gesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ entstehen aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$ durch Wasserer $2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$. Dem Dimethylketon $(CH_3)_2CO$ kann durch Schw Aetzkalk u. s. w. Wasser entzogen werden. Bei den höheren Ketonen C_nH_{2n} dies nur durch Zinkalkyle (PAWLOW).

Die Ketone $C_nH_{2n-2}O$ verbinden sich direkt mit Brom, HCl, HJ, NH_3 un stoff.

1. Ketone $C_6H_{10}O$.

1. **Mesityloxyd** $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung vo (KANE), Kalk (FITTIG, *A.* 110, 32), Zinkmethyl oder Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* auf Aceton. — Mit Salzsäure gesättigtes Aceton giebt beim Behandeln mit alkol Kali Mesityloxyd (KANE). — *Darstellung.* Reines, wasserfreies Aceton wird ohne mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann 2—3 Wochen in der Kälte stehen gelas wäscht das Produkt mit Wasser, schüttelt es mit concentrirter Natronlauge und destilli gehobene, durch Waschen nicht ganz von Natron befreite Produkt mit Wasserdämp Destillat zerfällt beim Fraktioniren in Mesityloxyd (Siedep.: 129—131°) und Phoro (Siedep.: 180—200°) (KASANZEW, *Ж.* 7, 173; vgl. CLAISEN, *A.* 180, 4). — Stark nacl minze riechende Flüssigkeit. Siedep.: 130°; spec. Gew. = 0,848 bei 23°. Unl Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Geht beim Kochen mit dünnter Schwefelsäure in Aceton über. Bei der Einwirkung von concentrirter säure entstehen Mesitylen C_9H_{12} und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 19 (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). Bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit v Salpetersäure entstehen Essigsäure und Oxalsäure (CLAISEN). — PCl_5 erzeugt c nicht flüchtige Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$, das stark nach Terpentinöl riecht, in Wasser ist und an der Luft verharzt. Bei der Destillation über Kalk zerfällt es in C_6H_9Cl, eine bei 130° siedende, terpentinartig riechende Flüssigkeit (BAEYER, *A.*

Verbindungen. 1. Mesityloxyd verbindet sich leicht mit Ammoniak acetonamin $C_6H_{13}NO$ (S. 244).

2. Mit Brom. $C_6H_{10}O.Br_2$ (CLAISEN). Die Lösung von Mesityloxyd in (CS_2 nimmt direkt (2 At.) Brom auf. Das Produkt kann mit Wasserdämpfen übe werden. — Schweres, äußerst leicht zersetzbares Oel.

Mit HJ. $C_6H_{11}JO$ (PAWLOW). Mesityloxyd absorbirt Jodwasserstoffgas. Die Verist ein schweres, dunkles Oel, das durch alkoholisches Kali wieder in HJ und zerfällt.

Mit Wasserstoff. a. $C_{12}H_{20}O$ (CLAISEN). Man trägt (3procentiges) Natriuma in die Lösung von 25 g Mesityloxyd in 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser fällt nach einigen Tagen mit Wasser. — Campherartig riechendes Oel, schwerer ser und darin unlöslich. Siedep.: 213—217°. Giebt mit Chlorzink Kohlenwasser- $_{12}H_{20}$ (?) u. a. (BAEYER).

$C_{24}H_{42}O$ (?). Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Natriumn auf eine ziemlich verdünnte, wässrig-alkoholische Lösung von Mesityloxyd N). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 110—120°.

Mit Blausäure. Säure $C_8H_{13}NO_3$. Mit Chlorwasserstoffgas gesättigtes Aceton 0—12 Tage stehen und wird dann mit Wasser gefällt. Das ölige Produkt kocht Stunden lang mit KCy und Alkohol und filtrirt dann nach dem Erkalten. Auf lter bleibt ein in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches Krystallpulver. Das kocht man mit Aetzkali, so lange NH_3 entweicht, destillirt dann den Alkohol tralisirt den Rückstand mit HCl, dampft stark ein und übersättigt mit HCl. t die Säure $C_8H_{13}NO_3$ aus. $C_6H_{10}O + 2HCN + 2H_2O = C_8H_{13}NO_3 + NH_3$ s, *A.* 148, 351). — Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen prismatischen Schmelzp.: 171°. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser und m Alkohol. Reagirt sauer, treibt CO_2 aus. Die Salze sind meist sehr löslich ser. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. — $Ag.C_8H_{12}NO_3$. Perlmutterle Tafeln, in Wasser sehr löslich.

Mit Platinchlorür (?). $C_6H_{10}O.PtCl_2$. *Bildung.* Aus Aceton und $PtCl_4$ (S. 243).

ichlormesityloxyd (?) $C_6H_7Cl_3O$. *Bildung.* Aus Aceton und Chlor (S. 250).

umasin. *Bildung.* Beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine e Röhre oder bei raschem und starkem Erhitzen von Acetaten (KANE), namentlich hln. Bleizucker mit 1 Thl. CaO (HEINTZ, *Pogg.* 68, 277). — Gewürzhaft rie-Oel. Siedep.: 120—125° (FITTIG, *A.* 110, 21). Leichter als Wasser und darin h. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (Unterschied von Mesityloxyd). — $C_6H_{10}O.$ $+ 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser bewirkt spaltung.

ihlordumasin $C_6H_8Cl_2O$. *Bildung.* Beim Destilliren von Dumasin mit MnO_2 l (FITTIG). — Oel. Siedep.: 150—155°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

lylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Allyläther mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *A.* 187, 35). — Unangenehm riechende eit. Siedep.: 128—130°; spec. Gew. = 0,834 bei 27° (gegen H_2O von 17,5°). — t sich unter gewissen Umständen mit Natriumdisulfit zu einer amorphen, in iußerst löslichen Verbindung $C_6H_{10}O.(NaHSO_3)_2$ (Sulfonsäuresalz?) (O. HOFMANN, 1). — Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. it PCl_5: C_6H_9Cl und $C_6H_{10}Cl_2$ (HENRY, *J.* 1878, 379)

n $C_7H_{12}O$.
dung. Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, 294). $C_9H_{12}O_5 = C_7H_{12}O + 2CO_2$. — Oel. Siedep.: 110—115°.

n $C_8H_{14}O$.
dung. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Chlorpropionyl $C_3H_5O.Cl$ auf 1 Mol. hyl, in der Kälte, neben Methyläthylketon (PAWLOW, *Ж.* 8, 319; *A.* 188, 138). — edep.: 167—168°; spec. Gew. = 0,8770 bei 0°; 0,8620 bei 18°. Verbindet sich wasserstoffgas zu dunklem, öligen $C_8H_{15}JO$.

n $C_{10}H_{18}O$.
dung. Aus 1 Mol. Isobutyrylchlorid $C_4H_7O.Cl$ und 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ (PAWLOW). Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 189—191°; spec. Gew. = 0,8700 bei 0°; 0 bei 20°. Verbindet sich mit Salzsäuregas zu öligem $C_{10}H_{19}ClO$. — Die Ver- $C_{10}H_{19}JO$ ist dunkel gefärbt und krystallinisch.

n $C_{11}H_{22}O$.
dung. Bei der Bereitung von Dimethylisobutylcarbinol (aus 1 Mol. $C_4H_7O.Cl$ Mol. $Zn(CH_3)_2$) entsteht oft gar kein tertiärer Alkohol, sondern Methylisobutyl- ol das Keton $C_{11}H_{22}O$ (PAWLOW). — Flüssig. Siedep.: 217—219°; spec. Gew

= 0,8640 bei 0°; = 0,8490 bei 20°. — Die Verbindung $C_{12}H_{22}O.HCl$ ist e gelbes Oel. — $C_{12}H_{22}O.HJ$.

6. Keton $C_{14}H_{26}O$ (?).
Amenylvaleron $C_4H_9.CO.C_9H_{17}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Koh bei 160° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, Flüssig. Siedep.: 279—285°; spec. Gew. = 0,836 bei 7°. Verbindet sich ni $NaHSO_3$.

XII. Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

1. Phoron $C_9H_{14}O = (CH_3)_2.C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$ (?).
Bildung. Entsteht, neben Mesityloxyd, aus Aceton und Aetzkalk (FITTIG, 32), oder beim Behandeln von Aceton mit Salzsäure und dann mit alkoholisch (BAEYER, *A.* 140, 301). — Nitrosotriacetonamin zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge glatt in Phoron, Wasser und Stickstoff. $C_9H_{16}N_2O_2 = C_9H_{14}O + N_2$ (HEINTZ, *A.* 187, 250). — *Darstellung.* Siehe Mesityloxyd (S. 375).
Grofse, gelblich grüne Prismen. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 196°. Zerfällt l hitzen mit P_2O_5 in wenig Aceton, H_2O und Pseudocumol C_9H_{12} (JACOBSEN 855). Mit conc. H_2SO_4 erhält man Aceton, H_2O und Mesitylen C_9H_{12} und Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Aceton und Mesityloxyd (CLAISEN, *A.* Von verdünnter Salpetersäure wird Phoron zu Essigsäure und Oxalsäure oxydi giebt ein Chlorid $C_9H_{13}Cl$, das mit alkoholischem Kali wieder in Phoron über

Verbindungen. 1. Mit Brom. Tetrabromid $C_9H_{14}O.Br_4$. — *Darstellun* wird in eine Lösung von Phoron in CS_2 getröpfelt (CLAISEN). — Flache, sechsseitig kline Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in leicht in heifsem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in I phoron $C_{18}H_{28}O$ über.
2. Mit HJ. $C_9H_{15}JO$. *Darstellung.* Man leitet HJ in ein Gemenge von Ph conc. Jodwasserstoffsäure (KASANZEW, *Ж.* 7, 174). — Nicht flüchtiges Oel, krysta der Kälte und schmilzt dann bei + 13°. Zerfällt mit alkoholischem Kali sofor und Phoron.
3. Mit Wasserstoff. Desoxyphoron $C_{18}H_{28}O$. *Bildung.* Beim Behand alkoholischen Phoronlösung mit Zink und Schwefelsäure, und ebenso aus Pho bromid (CLAISEN). — Krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Aether in kleinen Schmelzp.: 108—109°. Sublimirt; lässt sich mit Wasserdämpfen überdestillir löslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol.
4. Mit Blausäure. Mit Salzsäuregas gesättigtes Phoron wird mit Alkohol u gekocht. Es entsteht ein neutrales, stickstoffhaltiges Krystallpulver, das aus si Alkohol in Blättchen krystallisirt. In kaltem Wasser und Alkohol ist der Kö löslich. Mit alkoholischem Kali gekocht, entweicht kein NH_3 (SIMPSON, S. 375)

2. Isophoron $C_9H_{14}O$.
Bildung. Bei der Destillation von 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Kalk (B *A.* 162, 303), neben Metaceton (FRÉMY, *A.* 15, 278). Ebenso bei der Destillati Syrups von Krümelzucker mit Kalk (LIÈS-BODART, *A.* 100, 353). — Aromatisch des Oel. Siedep.: 208—212°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und A säure $C_6H_{10}O_4$ oxydirt (KACHLER, *A.* 164, 82). PCl_5 erzeugt ein bei 175° Chlorid $C_9H_{13}Cl$. Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} (LIÈS).

3. Campherphoron (Camphren) $C_9H_{14}O$.
Bildung. Bei der Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, 1 72, 293); bei 5—6stündigem Erwärmen von 1 Thl. Campher mit 4 Thln. Schw auf 100° (CHAUTARD, *J.* 1857, 483; SCHWANERT, *A.* 123, 298). — Gewürzhaft r Flüssigkeit. Siedep.: 200—205° (FITTIG, *A.* 112, 311); Siedep.: 230—235° (SCHW. = 206—215° (KACHLER, *A.* 164, 88); spec. Gew. = 0,939 bei 12° (F.); = 0,9614 (SCHW.). — Unlöslich in Wasser. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsä Adipinsäure, von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ oxyd — Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12}. — PCl_5 liefert ein bei 205° s Chlorid $C_9H_{13}Cl$ vom spec. Gew. = 1,038 bei 14° (SCHW.). — Natrium erz Verbindung $C_9H_{13}NaO$, aus welcher man durch Behandeln mit CH_3J oder Ch die Aether $C_9H_{13}.OCH_3$ (Siedep.: 225—230°) und $C_{18}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ (Siedep.: 23 erhält (SCHW.). Ist vielleicht identisch mit Isophoron.

Diallylaceton $C_9H_{14}O = (C_3H_5)_2CH.CO.CH_3$.
Bildung. Beim Zerle[...] von Diallylacetessigäther mit concentrirter wässriger Kalilauge, neben Diallyles[...]e u. a. K. (WOLFF, *A.* 201, 48). — Siedep.: 174—175°. Leicht [lös]lich in Alkohol und Aether.

XIII. Keton $C_nH_{2n-6}O$ (?).

[Ä]thyltriäthenyldiäthylpropylketon $C_{15}H_{24}O = (C_2H_3)_3.CH.CO.C_3H_4(C_2H_5)_2$ (?).
Bildung. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und [Na]triumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 203, 312). — Flüssig. Siedep.: 280—300°).

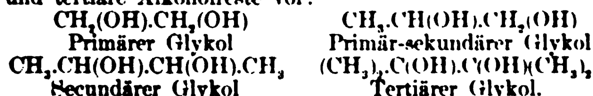
C. Mehratomige Verbindungen.

I. Zweisäurige Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$.

Der Austausch zweier Wasserstoffatome in Carbüren gegen zwei HO-Gruppen führt [zu] Glykolen. Um diese Körper zu erhalten, behandelt man gewöhnlich die Bromide [C_n]$H_{2n}Br_2$ mit Silberacetat (WURTZ) oder mit Kaliumacetat und Alkohol (ATKINSON) und [zerle]gt den gebildeten Essigester mit Kali oder Baryt. Auch durch bloßes Erhitzen der [Brom]ide mit viel Wasser (und Bleioxyd im Rohr) werden Glykole gebildet. Dieselben [erleid]en aber infolge der hohen Temperatur meist gleich eine weitere Zersetzung, und [zerfa]llen in Wasser und Ketone oder Aldehyde (S. 306). In den Glykolen kommen pri[märe], secundäre und tertiäre Alkoholreste vor:

$CH_2(OH).CH_2(OH)$	$CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$
Primärer Glykol	Primär-sekundärer Glykol
$CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$	$(CH_3)_2.C(OH).C(OH)(CH_3)_2$
Secundärer Glykol	Tertiärer Glykol.

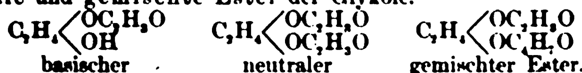
Glykole vermögen, nach Analogie mit den zweisäurigen Mineralbasen wie $Ba(OH)_2$ u. a., [si]ch mit 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure zu verbinden. Es resultiren dann ba[si]sche, neutrale und gemischte Ester der Glykole.



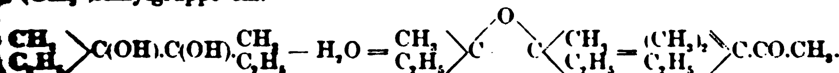
$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_3O\\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad C_2H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_3O\\ \diagdown OC_2H_3O\end{matrix} \qquad C_2H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_3O\\ \diagdown OC_4H_7O\end{matrix}$$

basischer neutraler gemischter Ester.

[...] Glykole, welche die Gruppe $CH_2.OH$ enthalten, unterliegen einer normalen [Oxy]dation, d. h. sie tauschen 2 Atome H gegen 1 Atom Sauerstoff aus. $C_nH_{2n+2}O_2 + O = C_nH_{2n}O_2 + H_2O$.



Glykole, welche zweimal die tertiäre Gruppe $R_2.C(OH)$ enthalten, heißen Pinakone. [Sie en]tstehen durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n}O$. $2C_nH_{2n}O + H_2 = C_{2n}H_{4n+2}O_2$. Beim [Behan]deln mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in Wasser und Pinakoline $C_nH_{2n}O$, [d. h.] Ketone mit einem tertiären Alkoholradikal. Es tritt hierbei eine Wanderung der [...] (CH_3-)Alkylgruppe ein.



$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\rangle C(OH).C(OH)\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\rangle C\overset{O}{\diagup\diagdown}C\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\rangle C.CO.CH_3.$$

[Di]e Aetherifikation der Glykole, d. h. ihre direkte Verbindbarkeit mit (organischen) [Säuren] unterliegt genau denselben Gesetzen, wie jene der einatomigen Alkohole (MEN[SCHUTK]IN, *B.* 13, 1812). — Die Aetherifikation der primären Glykole erfolgt rascher und [in weit]eren Grenzen, als jene der secundären Glykole und bei diesen rascher und weiter [als bei] tertiären Glykolen.

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
$CH_2(OH).CH_2.OH$	42,93	53,86
$CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH$	49,29	60,07
$CH_3.CH(OH).CH_2.OH$	36,43	50,83
$CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$	17,79	32,79
$(CH_3)_2.C(OH).C(CH_3)_2.OH$	2,58	5,85
Resorcin $C_6H_4(OH)_2$	0	7,08

Ein Methylenglykol $CH_2(OH)_2$ ist nicht existenzfähig. Es giebt zwar Alkyl-Säurederivate $CH_2(OR)(OR_1)$ dieses Körpers, dieselben sind aber als Derivate des A[illegible] sensäurealdehyds bei Letzterem beschrieben, da bei den Spaltungen dieser De[illegible] nur Ameisensäurealdehyd, oder dessen nächste Umwandlungsprodukte, auftreten.

1. Aethylenglykol $C_2H_6O_2 = CH_2(OH).CH_2(OH)$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 400).

Bildung. Aus Aethylenchlorojodid C_2H_4ClJ und feuchtem Silberoxyd bei 160[illegible] (SIMPSON, *A. Spl.* 6, 253). Eine concentrirte wässrige Lösung des Neurins zerfällt [illegible] Kochen in Trimethylamin und Glykol (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 200). Beim Erhitze[illegible] Aethylenchlorid oder Aethylenbromid mit PbO und dem 15—20fachen Volumen [illegible] auf 140—170° (ELTEKOW, *B.* 6, 558); auch aus Aethylenbromid und Wasser bei 140 (NIEDERIST, *A.* 186, 393). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge von 188 g C_2[illegible] 138 g K_2CO_3 und 1 Liter H_2O (oder 32 Thle. $C_2H_4.Br_2$, 25 Thle. K_2CO_3, 350 Thl[illegible] (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 293) 10 Stunden lang am Rückflusskühler (bis alles $C_2H_4.Br_2$ ver[illegible] den), verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Krystallisation des KBr, filtri[illegible] wäscht das KCl mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird zunächst im Was[illegible] und dann über freiem Feuer destillirt (ZELLER, HÜFNER, *J. pr.* [2] 11, 229). Daneben [illegible] Bromäthylen C_2H_3Br. Statt Potasche kann, aber weniger vortheilhaft, Soda angewendet [illegible] Baryumcarbonat ist ohne Wirkung (STEMPNEWSKY, *A.* 192, 241). ERLENMEYER ([illegible] 255) räth, den gebildeten Glykol statt mit Alkohol allein, mit Alkohol unter Zusatz des [illegible] Gewichtes Aether auszuziehen und den Auszug mit CO_2 zu sättigen, um das gebildete K[illegible] glykolat $C_2H_5KO_2$ zu zerstören. — Bei 130stündigem Erhitzen von Aethylenbromid mit 26[illegible] Wasser, in geschlossenen Gefäßen auf 100°, erhält man über 60% der theoretischen A[illegible] an Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354).

Süßschmeckende Flüssigkeit; Siedep.: 197—197,5° (i. D.) bei 764,5 mm; spec. [illegible] = 1,125 bei 0°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mischt sich in jedem Verh[illegible] mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether. Eine wässrige Glykollösung wi[illegible] Platinschwarz zu Glykolsäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Glykolsäure, [illegible] säure und Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ (DEBUS, *A.* 110, 316). Glykol mit festem Kali au[illegible] erhitzt, zerfällt fast vollständig in Oxalsäure und viel Wasserstoff (charakteristisch). C[illegible] $+ 2KHO = K_2C_2O_4 + 8H$. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Glykol entstehen [illegible] haltige und chlorfreie Verbindungen. Von Letzteren ist die eine krystallisirbar, [illegible] schmelzbar und siedet gegen 200°; die andere Verbindung $C_6H_{12}O_4$ ist ölartig und [illegible] bei 240° (A. MITSCHERLICH, *J.* 1863, 485). — Bei der Elektrolyse von mit verd. [illegible] versetztem Glykol entstehen Ameisensäure, Glykolsäure, einfaches und polymeres T[illegible] methylen $C_3H_6O_3$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 313). Durch Chlorzink wird Glykol be[illegible] in Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd gespalten. Glykol mit viel Wasser auf 2[illegible] 210° erhitzt, giebt ebenfalls Aldehyd (NEVOLE, *Bl.* 25, 289). PCl_5 erzeugt Aethylen[illegible] Mit Natrium entstehen die Verbindungen $C_2H_5NaO_2$ (krystallinische Masse) und C_2H_4[illegible] zerfließlich, löslich in absolutem Alkohol). Glykol löst $Ca(OH)_2$ und sehr leicht Ae[illegible]

Monäthyläther $C_4H_{10}O_2 = C_2H_4(OH)(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Natriumglyk[illegible] C_2H_5J. — Siedep.: 134° bei 721,5 mm; spec. Gew. = 0,926 bei 13° (DEMOLE, *B.* 9[illegible]

Gechlorter Aethylglykoläther $CH_2(OH).CHCl.(OC_2H_5)$ = Oxychloräther [illegible]

Diäthyläther $C_6H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 123,5° bei 758,8 mm; spec. [illegible] = 0,7993 bei 0° (WÜRTZ).

Salzsaurer Glykoläther (Glykolchlorhydrin) $C_2H_5ClO = CH_2(OH).CH_2Cl$. [illegible] *dung.* Mit Salzsäuregas gesättigter Glykol wird auf 100° erwärmt. Aus Glykol un[illegible] (CARIUS, *A.* 124, 257). $2C_2H_6O_2 + 4ClS = 2C_2H_5ClO + 2HCl + SO_2 + S_3$. Aus Ae[illegible] und ClOH (CARIUS, *A.* 126, 197; vergl. BUTLEROW, *A.* 144, 40). — *Darstellung* [illegible] versetzt Glykol mit einem geringen Ueberschuss an ClS, erhitzt im Wasserbade, bis die [illegible] wickelung aufhört, und schüttelt mit Aether aus (CARIUS). — Siedep.: 128° (130—131° H[illegible] *B.* 7, 70); spec. Gew. = 1,24 bei 8°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. [illegible] durch Natriumamalgam und Wasser in Alkohol über (LOURENÇO, *A.* 120, 92). [illegible] vom Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt. $CH_2Cl.CH_2(OH) + O_2 =$ [illegible] $CO_2H + H_2O$ (KRIWAXIN, *Z.* 1871, 265). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfitlösu[illegible] 180° wird Isäthionsäure gebildet. — Erhitzt man 1 Mol. salzsauren Glykol mit 2 Mol. [illegible] 3 Stunden lang auf 130—140°, so entstehen, neben HCl und HBr, $C_2H_4.ClBr$, C_2[illegible] $C_2H_4.(OH).Br$, $C_2H_4Br(C_2H_2BrO_2)$, Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Aus C_2[illegible] und HBr entstehen bei 160—170° wesentlich $C_2H_4.Cl_2$ und daneben $C_2H_4.ClBr$, C_2[illegible] und C_2H_5BrO (DEMOLE, *B.* 9, 556).

Der zweifach-salzsaure Glykoläther $C_2H_4.Cl_2$ ist mit Aethylenchlorid ide[illegible]

...mwasserstoffsaurer Glykoläther (Bromhydrin) $C_2H_5BrO = CH_2(OH).CH_2Br$ ...g. Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 115—120°, neben Polyäthern (LOURENÇO, *A. ch.* 284). Aus Glykol und HBr bei 100° (HENRY, *J.* 1872, 304). Aus 3 Mol. Glykol Mol. PBr_3 (DEMOLE, *B.* 9, 48). — Siedep.: 147° (H.), 155° (L.); Spec. Gew. = 1,66 H.).

...bromtes Bromhydrin $CHBr_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und einer ...centigen Lösung von HBrO, neben $C_2H_3Br.Br_2$ und dem Körper $C_2H_2BrO_2$ (DE... *B.* 9, 49). — Flüssig; Siedep.: 179—181°; spec. Gew. = 2,35 bei 0°. In Alkohol ...slich, wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Reducirt die ammoniakalische ...ung. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromäthylenoxyd $C_2H_3Br.O$ und HBr.

...wasserstoffsaurer Glykoläther $C_2H_5JO = CH_2(OH).CH_2J$. Glykol verbindet Jodwasserstoffgas direkt zu Aethylenjodür (SIMPSON, *A.* 113, 121). Man erhält ...hydrin durch Kochen des Chlorhydrins mit KJ (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 144, Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. In Wasser ziemlich löslich. Giebt mit Zink... Isopropylalkohol und mit $Zn(C_2H_5)_2$ secundären Butylalkohol (B., O., *A.* 145, 257).

...hyljodhydrin $C_2H_4.(OC_2H_5).J$. *Bildung.* Aus Monoäthylglykoläther und PJ_3 ..., *B.* 9, 746). Durch Erhitzen von Aethylenjodür mit Alkohol auf 70—75° (BAUM... *B.* 7, 1172). — Senfölartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 154—155°.

...petrigsaurer Glykoläther = $C_2H_4.(NO_2)_2$ (?) (S. 315).

...fach-salpetersaurer Glykoläther $C_2H_4(OH)(NO_3)$. *Bildung.* Aus Glykol... ...rin und $AgNO_3$ (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 243). — Flüssig; in Wasser löslich; spec. 1,31 bei 11°.

...ifach-salpetersaurer Glykoläther $C_2H_4(NO_3)_2$. *Bildung.* Glykol wird bei ...lpeterschwefelsäure gelöst (HENRY, *B.* 3, 530). Man nimmt auf 42 g Glykol ...chende Salpetersäure und 200 g H_2SO_4 (66° B.) (CHAMPION, *Z.* 1871, 469). ...chtige Flüssigkeit. Detonirt durch den Schlag. Spec. Gew. = 1,4837 bei 8°. ...er unlöslich.

...petrig-salpetersaurer Glykoläther = $C_2H_4.N_2O_5$ (?) (S. 315).

...kolchloronitrat $C_2H_4.Cl(NO_3)$. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin und Salpeter...säure (HENRY). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 149—150°. Spec. Gew. = 1,378

...kolbromonitrat $C_2H_4.Br(NO_3)$ (HENRY). Siedep.: 164—165°. Spec. Gew. = ... 8°.

...kolschwefelsäure $C_2H_4(OH).(SO_4H)$. *Bildung.* Aus Glykol (SIMPSON, *A.* 112, ...r Chlorhydrin (OPPENHEIM, *B.* 3, 735) und concentrirter Schwefelsäure bei 150°. Baryumsalz $(C_2H_5SO_5)_2Ba$ krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas bei 100°.

...orid der Glykolschwefelsäure $C_2H_4(OH)SO_3Cl$. *Bildung.* Aus Glykol und REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 342). — Gelbliche Flüssigkeit, nicht flüchtig, unlöslich ...er. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt, zerfällt aber mit heifsem leicht in Salzsäure und Glykolschwefelsäure, resp. Glykol und Schwefelsäure.

...koldischwefelsäure $C_2H_6S_2O_8 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.O.SO_2.HO}{CH_2.OSO_2.HO}$. *Bildung.* Aus Glykol und ...säurechlorid $SO_2(OH)Cl$ (Chlorsulfonsäure) bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 2). Syrup. Erhitzt sich auf Zusatz von Wasser und zerfällt damit, schon bei ge...er Temperatur, unter Abscheidung von Schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser ...lige Spaltung in Glykol und Schwefelsäure ein. — Die Salze sind in Alkohol un... ...sie krystallisiren meistens nicht oder undeutlich. — $K_2.C_2H_4S_2O_8$. Prismen. ...$_2O_8 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln.

...äthylenmonoborat $B(C_2H_4.OH)_3O_3$. *Bildung.* Aus Glykol und BCl_3 (COUNCLER, ...2] 18, 392). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 161,7°. Fast unlöslich in ...m Aether; löslich in $CHCl_3$. Wird von Wasser in Glykol und Borsäure gespalten.

...ormin $C_2H_4(CHO_2)_2$. *Bildung.* Beim anhaltenden Kochen von Glykol mit höchst ...irter Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 7, 263). Auch aus Oxalsäure und Glykol *Bl.* 22, 104). — Siedep.: 174°. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 220—240° in ..., H_2O, C_2H_4.

...monacetat $C_2H_4(OH)(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* 1 Thl. $C_2H_4.Br_2$, 1 Thl. $K.C_2H_3O_2$ und Alkohol (85%) werden am Kühler gekocht (ATKINSON, *A.* 109, 232). Bei 20-

stündigem Kochen von 195 g $C_2H_4.Br_2$, 102 g wasserfreiem Kaliumacetat und 200 g Alkohol (spec. Gew. = 0,82) entsteht direkt Glykol, neben Essigäther (DEMOLE, *A.* 177, 117). — Siedep.: 182°. Mischt sich mit Wasser. Geht beim Kochen mit $C_2H_4.Br_2$ und Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Glykol über (DEMOLE, *A.* 177, 45). Zerfällt beim Erhitzen mit Chloracetyl in Acetochlorhydrin und Diacetat (LOURENÇO, *A.* 114, 127).

Diacetat $C_2H_4.(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ oder $C_2H_4.J_2$ und $Ag.C_2H_3O_2$ (WÜRTZ); aus $C_2H_4.Br_2$ und wasserfreiem $K.C_2H_3O_2$ bei 150—200° (DEMOLE, *A.* 177 — Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 1,128 bei 0°. Löslich in 7 Thln. Wasser. Z beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Monoacetat, Essigsäure und Essig

Acetochlorhydrin $C_2H_4.Cl(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch ä lenter Menge Glykol und Essigsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf 100° (SIMPSON 112, 147); Salzsäuregas wird bei 100° in Glykolmonoacetat geleitet (SIMPSON, *A.* 113 Aus Glykol und Chloracetyl in der Kälte und im offenen Rohr (LOURENÇO, *A.* 67, 260; *A.* 114, 126). Aus Aethylen und essigsaurem Chlor (SCHÜTZENBERGER, MANN, *A.* 138, 325). Aus Glykolchlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 110° (L BURG, DEMOLE, *B.* 6, 1024) oder aus Chlorhydrin und Chloracetyl bei gewöhn Temperatur (HENRY, *B.* 7, 70). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,1783 bei 0°. Un in Wasser. Giebt mit Kali Aethylenoxyd $C_2H_4.O$.

Acetobromhydrin $C_4H_7BrO_2 = C_2H_4.Br.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Monoacet HBr bei 100° (DEMOLE, *A.* 173, 121). — Siedep.: 161—163°. In Wasser wenig l Giebt mit starker Natronlauge Aethylenoxyd.

Bromacetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = C_2H_4.Br.(C_2H_2BrO_2)$. *Bildung.* Aus hydrin und Brom bei 130°, neben anderen Produkten (DEMOLE, *B.* 9, 557). — nicht ohne Zersetzung bei 230—240°.

Gebromtes Acetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = CHBr_2.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung* gebromtem Bromhydrin und $C_2H_3O.Cl$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,98 (DEMOLE, *B.* 9, 51).

Acetojodhydrin $C_2H_4.J.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Glykolmonoacetat oder ein Ge von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit HJ-Gas gesättigt (SIMPSON, *A.* 123). — Schweres Oel, krystallisirt in der Kälte in Tafeln. Giebt mit Kali Aethyle

Acetonitrat $C_2H_4.(NO_3).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Durch Lösen von Monoacetat i peterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 259). — Oel, unlöslich in Wasser, sehr löslich in verdünnten Mineralsäuren. Spec. Gew. = 1,29 bei 18°.

Monobutyrat $C_2H_4.(OH).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Glykol und 1 Mol. B säure bei 200° (LOURENÇO, *A.* 114, 123). — Siedep.: 215—225°. Unlöslich in W

Dibutyrat $C_2H_4.(C_4H_7O_2)_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,024

Butyrochlorhydrin $C_2H_4.Cl.C_4H_7O_2$. *Bildung.* Aus Glykol, Buttersäu HCl-Gas bei 100° (SIMPSON). — Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,0854 bei 0°.

Acetobutyrin $C_2H_4.(C_2H_3O_2).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und b saurem Silber (SIMPSON, *A.* 113, 117); aus Monoacetat und Butyrylchlorid be (LOURENÇO), neben Acetochlorhydrin. — Siedep.: 212°.

Monoisovalerat $C_2H_4.(OH).(C_5H_9O_2)$ (LOURENÇO). Siedep.: 235—245°.

Diisovalerat $C_2H_4(C_5H_9O_2)_2$ (LOURENÇO). Siedep.: 255°.

Acetoisovalerat (LOURENÇO). Siedep.: 230°.

Distearat $C_2H_4.(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (WÜRTZ). Blättchen. Schmelzp.: 76°.

Aethylenäthylidenoxyd $C_4H_8O_2 = CH_3.CH\langle{O.CH_2 \atop O.CH_2}\rangle$. *Bildung.* Aus Al und überschüssigem Glykol bei 100° (WÜRTZ, *A.* 120, 328). — Flüssig; Siedep.: bei 765,8 mm; spec. Gew. = 1,0002 bei 0°. Löslich in 1½ Vol. Wasser, daraus $CaCl_2$ abscheidbar. Wird von Kali nicht angegriffen. Giebt mit Essigsäure be Glykoldiacetat.

Chloralglykolat $C_6H_8Cl_6O_4 = \langle{CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \atop CH_2.O.CH(OH).CCl_3}$. *Bildung.* Aus G und wasserfreiem Chloral (HENRY, *B.* 7, 762). — Scheidet mit conc. Schwefelsäure C ab. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht ${CH_2.O.CHCl.CCl_3 \atop CH_2.O.CHCl.CCl_3}$ — eine nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,73 bei 17°.

loralglykolchlorhydrin $C_4H_6Cl_4O_2$ = $CH_2Cl.CH_2.O.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* **sserfreiem** Chloral und Glykolchlorhydrin (HENRY). — Giebt mit PCl_5 Pentather $C_4H_5Cl_5O$.

äthylenglykole $(C_2H_4.O)_x.H_2O$.
hylenoxyd $C_2H_4.O$ verbindet sich direkt mit Wasser zu Glykol. Ist das Aethylen-ı Ueberschuss, so entstehen Polyäthylenglykole (WÜRTZ, *A. ch.* [3], 69, 330). Die Polyglykole erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Glykol mit Aethylen-auf 115—120°. Steigt hierbei die Temperatur über 130°, so resultiren die **serstoffsauren** Aether der Polyglykole. Die entsprechenden HCl-Aether der Poly-erhält man aus Glykolchlorhydrin und Glykol bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] . $C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4.Br_2 = 2C_2H_4Br(OH)$ und $C_2H_4Br(OH) + C_2H_4(OH)_2 =$ $+ HBr = C_4H_9O_2Br + H_2O$. Ebenso $C_2H_4Br(OH) + 2C_2H_4(OH)_2 = C_6H_{14}O_4$ $+ H_2O$ u. s. w.

äthylenglykol $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Glykol $[_4.Br_2$ oder Bromhydrin bei 115—120° (LOURENÇO); aus Aethylenoxyd und Wasser **ser** Aethylenoxyd und Glykol bei 100° (WÜRTZ). Aus Glykolmonoacetat und glykol bei 130—140° (MOHS, *Z.* 1866, 495). $C_2H_4(OH).(C_2H_3O_2) + C_2H_4(OH)ONa$ $_0O_3 + Na.C_2H_3O_2$. — Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,132 bei 0°. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit conc. HJ bei 100° Aethylenjodür. Wird von säure (spec. Gew. = 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure $C_4H_6O_5$

orhydrin $C_4H_9O_2.Cl$. *Bildung.* Durch Sättigen von Aethylenoxyd mit HCl-s Aethylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (WÜRTZ). 1 Mol. Chlorhydrin lol. Glykole werden auf 140° erhitzt, dann mit HCl-gas gesättigt und wieder auf itzt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 290). — Siedep.: 180—185° (L.); 200° (W.). Löst Wasser.

mhydrin $C_4H_9O_2.Br$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 160° (LOURENÇO). p.: 205°.

cetat $C_4H_8O(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenoxyd und Eisessig oder Essig-ydrid bei 100°; auch aus Aethylenoxyd und Glykoldiacetat (WÜRTZ). Siedep.: 1°.

äthylenglykol $C_6H_{14}O_4 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* thylenglykol (LOURENÇO). — Siedep.: 290°; spec. Gew. = 1,138. Mit Alkohol **ser** mischbar, löslich in viel Aether. Wird von Salpetersäure zu Diglykolsäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

orhydrin $C_6H_{13}O_3.Cl$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykolchlorhydrin (LOURENÇO). p.: 222—232°. Löslich in Wasser.

mhydrin $C_6H_{13}O_3.Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250°.

cetat $C_6H_{12}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 300°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

raäthylenglykol $C_8H_{18}O_5$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol, aus Glykol und (LOURENÇO). — Siedep.: 230° bei 25 mm.

orhydrin $C_8H_{17}O_4.Cl$. Siedep.: 262—272°. Löslich in Wasser.

cetat $C_8H_{16}O_3(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: über 320°.

ıtaäthylenglykol $C_{10}H_{22}O_6$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 120° ço). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 281° bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alhohol,

xaäthylenglykol $C_{12}H_{26}O_7$. *Bildung.* Wie Diäthylenalkohol (LOURENÇO). - 325° bei 25 mm. Sehr zähe Flüssigkeit.

ylenglykole $C_3H_8O_2$.
wöhnlicher $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und O_2 (WÜRTZ). Aus Propylenchlorid oder Bromid, 15—20 Vol. H_2O und PbO bei r, neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, *Ж.* 10, 210. Aus 125 g $C_3H_6.Br_2$, CO_3 und 1,5 Liter H_2O entstehen bei 3tägigem Kochen nur 5 g Propylenglykol LAXX, *J. p.* [2] 16, 383). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit Wasser werden 43% der theoretischen Menge Propylenglykol erhalten (NIEDERIST, 59). Propylenglykol entsteht beim Behandeln von Glycerinchlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ iumamalgam (LOURENÇO, *A.* 120, 91) oder besser aus Glycerinacetobromhydrin

stündigem Kochen von 195 g $C_2H_4.Br_2$, 102 g wasserfreiem Kaliumacetat und 20 kohol (spec. Gew. = 0,82) entsteht direkt Glykol, neben Essigäther (DEMOLE, 117). — Siedep.: 182°. Mischt sich mit Wasser. Geht beim Kochen mit C_2H_4.E Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Glykol über (DEMOLE, *A.* 177, 45). Zerfällt be hitzen mit Chloracetyl in Acetochlorhydrin und Diacetat (LOURENÇO, *A.* 114, 127)

Diacetat $C_2H_4.(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ oder $C_2H_4.J_2$ und Ag.((WÜRTZ); aus $C_2H_4.Br_2$ und wasserfreiem $K.C_2H_3O_2$ bei 150—200° (DEMOLE, *A.* 17 — Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 1,128 bei 0°. Löslich in 7 Thln. Wasser. beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Monoacetat, Essigsäure und Ess

Acetochlorhydrin $C_2H_4.Cl(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch lenter Menge Glykol und Essigsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf 100° (SIMPS 112, 147); Salzsäuregas wird bei 100° in Glykolmonoacetat geleitet (SIMPSON, *A.* 11 Aus Glykol und Chloracetyl in der Kälte und im offenen Rohr (LOURENÇO, *A.* 67, 260; *A.* 114, 126). Aus Aethylen und essigsaurem Chlor (SCHÜTZENBERGER, MANN, *A.* 138, 325). Aus Glykolchlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 110° (I BURG, DEMOLE, *B.* 6, 1024) oder aus Chlorhydrin und Chloracetyl bei gewöh Temperatur (HENRY, *B.* 7, 70). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,1783 bei 0°. U in Wasser. Giebt mit Kali Aethylenoxyd $C_2H_4.O$.

Acetobromhydrin $C_4H_7BrO_2 = C_2H_4.Br.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Monoacet HBr bei 100° (DEMOLE, *A.* 173, 121). — Siedep.: 161—163°. In Wasser wenig Giebt mit starker Natronlauge Aethylenoxyd.

Bromacetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = C_2H_4.Br.(C_2H_2BrO_2)$. *Bildung.* Aus hydrin und Brom bei 130°, neben anderen Produkten (DEMOLE, *B.* 9, 557). — nicht ohne Zersetzung bei 230—240°.

Gebromtes Acetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = CHBr_2.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildun* gebromtem Bromhydrin und $C_2H_3O.Cl$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,98 (DEMOLE, *B.* 9, 51).

Acetojodhydrin $C_2H_4.J.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Glykolmonoacetat oder ein G von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit HJ-Gas gesättigt (SIMPSON, 123). — Schweres Oel, krystallisirt in der Kälte in Tafeln. Giebt mit Kali Aethyl

Acetonitrat $C_2H_4.(NO_3).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Durch Lösen von Monoacetat peterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 259). — Oel, unlöslich in Wasser, seh löslich in verdünnten Mineralsäuren. Spec. Gew. = 1,29 bei 18°.

Monobutyrat $C_2H_4.(OH).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Glykol und 1 Mol. säure bei 200° (LOURENÇO, *A.* 114, 123). — Siedep.: 215—225°. Unlöslich in

Dibutyrat $C_2H_4.(C_4H_7O_2)_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,024

Butyrochlorhydrin $C_2H_4.Cl.C_4H_7O_2$. *Bildung.* Aus Glykol, Buttersäu HCl-Gas bei 100° (SIMPSON). — Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,0854 bei 0°.

Acetobutyrin $C_2H_4.(C_2H_3O_2).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und saurem Silber (SIMPSON, *A.* 113, 117); aus Monoacetat und Butyrylchlorid b (LOURENÇO), neben Acetochlorhydrin. — Siedep.: 212°.

Monoisovalerat $C_2H_4.(OH).(C_5H_9O_2)$ (LOURENÇO). Siedep.: 235—245°.

Diisovalerat $C_2H_4(C_5H_9O_2)_2$ (LOURENÇO). Siedep.: 255°.

Acetoisovalerat (LOURENÇO). Siedep.: 230°.

Distearat $C_2H_4.(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (WÜRTZ). Blättchen. Schmelzp.: 76°.

Aethylenäthylidenoxyd $C_4H_8O_2 = CH_3.CH\langle{O.CH_2 \atop O.CH_2}$. *Bildung.* Aus und überschüssigem Glykol bei 100° (WÜRTZ, *A.* 120, 328). — Flüssig; Siedep bei 765,8 mm; spec. Gew. = 1,0002 bei 0°. Löslich in 1½ Vol. Wasser, darau $CaCl_2$ abscheidbar. Wird von Kali nicht angegriffen. Giebt mit Essigsäure b Glykoldiacetat.

Chloralglykolat $C_6H_8Cl_6O_4 = \langle{CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \atop CH_2.O.CH(OH).CCl_3}$. *Bildung.* Aus und wasserfreiem Chloral (HENRY, *B.* 7, 762). — Scheidet mit conc. Schwefelsäure ab. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht ${CH_2.O.CHCl.CCl_3 \atop CH_2.O.CHCl.CCl_3}$ — eine nicht flüchti Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,73 bei 17°.

oralglykolchlorhydrin $C_4H_6Cl_4O_2$ = $CH_2Cl.CH_2.O.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* serfreiem Chloral und Glykolchlorhydrin (HENRY). — Giebt mit PCl_5 Pentather $C_4H_5Cl_5O$.

ithylenglykole $(C_2H_4.O)_x.H_2O$.

hylenoxyd $C_2H_4.O$ verbindet sich direkt mit Wasser zu Glykol. Ist das Aethylen-Ueberschuss, so entstehen Polyäthylenglykole (WÜRTZ, *A. ch.* [3], 69, 330). Die-'olyglykole erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Glykol mit Aethylenauf 115—120°. Steigt hierbei die Temperatur über 130°, so resultiren die serstoffsauren Aether der Polyglykole. Die entsprechenden HCl-Aether der Poly-erhält man aus Glykolchlorhydrin und Glykol bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] $C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4.Br_2 = 2C_2H_4Br(OH)$ und $C_2H_4Br(OH) + C_2H_4(OH)_2 =$ + HBr = $C_4H_9O_2Br + H_2O$. Ebenso $C_2H_4Br(OH) + 2C_2H_4(OH)_2 = C_6H_{14}O_4$ + H_2O u. s. w.

thylenglykol $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Glykol $_4.Br_2$ oder Bromhydrin bei 115—120° (LOURENÇO); aus Aethylenoxyd und Wasser ter Aethylenoxyd und Glykol bei 100° (WÜRTZ). Aus Glykolmonoacetat und lykol bei 130—140° (MOHS, *Z.* 1866, 495). $C_2H_4(OH).(C_2H_3O_2) + C_2H_4(OH)ONa$ O_2 + $Na.C_2H_3O_2$. — Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,132 bei 0°. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit conc. HJ bei 100° Aethylenjodür. Wird von iure (spec. Gew. = 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure $C_4H_6O_5$

rhydrin $C_4H_9O_2.Cl$. *Bildung.* Durch Sättigen von Aethylenoxyd mit HCl-Aethylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (WÜRTZ). 1 Mol. Chlorhydrin ol. Glykole werden auf 140° erhitzt, dann mit HCl-gas gesättigt und wieder auf zt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 290). — Siedep.: 180—185° (L.); 200° (W.). Löst Vasser.

nhydrin $C_4H_9O_2.Br$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 160° (LOURENÇO). .: 205°.

etat $C_4H_8O(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenoxyd und Eisessig oder Essig-dri d bei 100°; auch aus Aethylenoxyd und Glykoldiacetat (WÜRTZ). Siedep.: °.

thylenglykol $C_6H_{14}O_4 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* hylenglykol (LOURENÇO). — Siedep.: 290°; spec. Gew. = 1,138. Mit Alkohol ser mischbar, löslich in viel Aether. Wird von Salpetersäure zu Diglykolsäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

rhydrin $C_6H_{13}O_3.Cl$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykolchlorhydrin (LOURENÇO). .: 222—232°. Löslich in Wasser.

nhydrin $C_6H_{13}O_3.Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250°.

etat $C_6H_{12}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 300°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

aäthylenglykol $C_8H_{18}O_5$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol, aus Glykol und (LOURENÇO). — Siedep.: 230° bei 25 mm.

rhydrin $C_8H_{17}O_4.Cl$. Siedep.: 262—272°. Löslich in Wasser.

etat $C_8H_{16}O_3(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: über 320°.

taäthylenglykol $C_{10}H_{22}O_6$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 120° .o). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 281° bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alhohol,

aäthylenglykol $C_{12}H_{26}O_7$. *Bildung.* Wie Diäthylenalkohol (LOURENÇO). 325° bei 25 mm. Sehr zähe Flüssigkeit.

lenglykole $C_3H_8O_2$.

röhnlicher $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und $)_2$ (WÜRTZ). Aus Propylenchlorid oder Bromid, 15—20 Vol. H_2O und PbO bei , neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, *Ж.* 10, 210. Aus 125 g $C_3H_6.Br_2$, CO_3 und 1,5 Liter H_2O entstehen bei 3tägigem Kochen nur 5 g Propylenglykol xx, *J. p.* [2] 16, 383). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit Vasser werden 43 % der theoretischen Menge Propylenglykol erhalten (NIEDERIST, 9). Propylenglykol entsteht beim Behandeln von Glycerinchlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ umamalgam (LOURENÇO, *A.* 120, 91) oder besser aus Glycerinacetobromhydrin

(Rohprodukt der Einwirkung von Bromacetyl auf Glycerin) mit Kupfer-Zink und Salzsäure (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 84); bei der Destillation von Mononatriumgl (BELOHOUBEK, *B.* 12, 1873); (Ausbeute: 10% vom Gewicht des Glycerins).

Siedep.: 188—189°. Spec. Gew. = 1,051 bei 0°, = 1,038 bei 23° (WÜRTZ). Sch süsslich. Mit Wasser oder Alkohol mischbar. Löslich in 12—13 Vol. Aether. Wi Platinschwarz zu Milchsäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt Glykolsäure und Oxa Zerfällt beim Erhitzen mit festem Kali auf 250° in Wasserstoff und Oxalsäure Chlorzink entsteht Propionaldehyd. Conc. Jodwasserstoffsäure reducirt zu Isopropy (WÜRTZ, *A. Spl.* 1, 381). — Chromsäuregemisch oxydirt ausschliefslich zu Essi (FLAWITZKY, *B.* 11, 1256). Beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser und 1—2 Tropfen säure auf 215—220° wird Propionaldehyd gebildet (LINNEMANN, *A.* 192, 61). Bei hitzen mit Wasser auf 180—190° entstehen Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW). Behandeln mit Chlorzink oder 50procentiger Schwefelsäure entsteht nur Propional (FLAWITZKY, *Ж.* 10, 348).

Chlorhydrin C_3H_7ClO = $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Propylen und HCl (OSER, *A. Spl.* 1, 254). Allylchlorid mit 3 Thln. conc. H_2SO_4 übergossen 24 Stunden im Wasserbade erwärmt und dann mit der 8—10fachen Menge H_2O lirt, geht in Chlorhydrin C_3H_7ClO über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367). — Siedep.: spec. Gew. = 1,1302 bei 0°. Löslich in Wasser. — Giebt mit P_2O_5 ein Gemisc Allylchlorid und Chlorpropylen C_3H_5Cl (HENRY, *Z.* 1871, 600) und mit HNO_3 Chlo säure (HENRY, *Bl.* 25, 389). — Zerfällt beim Erhitzen mit ZnO oder PbO in HC pionaldehyd und Aceton (ELTEKOW, *Ж.* 10, 222).

Nach MARKOWNIKOW (*Z.* 1870, 423; *Ж.* 8, 25) entsteht dasselbe Chlorhydr Propylen und unterchloriger Säure. Siedep.: 127,7° (cor.); es wird vom Chrom gemisch zu Chloraceton $CH_2Cl.CO.CH_3$ oxydirt. — Nach HENRY (*B.* 7, 1649, 179C bei dieser Reaktion β-Chlorhydrin $CH_3.CHCl.CH_2.OH$ erhalten, welches von Sa säure zu α-Chlorpropionsäure oxydirt wird.

Chloräthylin $C_5H_{11}ClO$ = $CH_3.CH.(OC_2H_5).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichl und Zinkmethyl (S. 138).

Bromhydrin C_3H_7BrO = $CH_3.CH(OH).CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Propyle und HBr (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). — Siedep.: 145—148°. In H_2O wenig lich als das Chlorhydrin.

Jodhydrin C_3H_7JO. *Bildung.* Aus Propylenoxyd und HJ (MARKOWNIKO Siedep.: 105° bei 60 mm.

Dinitrat $C_3H_6(NO_3)_2$. *Bildung.* Man giefst tropfenweise Propylenoxyd in gekühlte, rauchende Salpetersäure und fällt mit conc. H_2SO_4 (HENRY, *A. ch.* [4] 27 — Bleibt bei — 18° flüssig. Spec. Gew. = 1,335 bei 5°. Unlöslich in Wasser.

Chloronitrat $C_3H_6.Cl(NO_3)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und Salpeterschwef (HENRY). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 157—158°. Spec. Gew. = 1,28 b

Diacetat $C_3H_6.(C_2H_3O_2)_2$ (WÜRTZ). Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,109 bei 0° lich in 10 Vol. Wasser.

2. **Normaler Propylenglykol** (Trimethylenglykol) $CH_2(OH).CH_2.CH$ *Bildung.* Das Diacetat des normalen Propylenglykol entsteht beim Kochen von n lem Propylenbromid mit Natriumacetat. Es wird mit Barythydrat verseift (REBOUL, [5] 14, 491). — Sehr dicke, süss schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 216° (cor.); spec = 1,053 bei 19°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Chlorhydrin $C_3H_7Cl.O$. *Bildung.* Aus dem Glykol und Salzsäure bei 100°, normalem $C_3H_6.Cl_2$. — Siedep.: 160—162° (cor.); spec. Gew. = 1,132 bei 17°. Lös 2 Thln. Wasser (R.).

Diacetat $C_3H_6.(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 209—210° (cor.); spec. Gew. = 1,070 b Löslich in 8—10 Vol. Wasser (R.).

Diisovalerat $C_3H_6.(C_5H_9O_2)_2$. Siedep.: 269—270° (cor.); spec. Gew. = 0,980 b

3. Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

1. Aus **normalem Butylenbromid.** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (SAYTZEW, GRABO *Ж.* 7, 323; *A.* 179, 332). — Siedep.: 191—192° bei 747,1 mm. Spec. Gew. = 1,01 0°, = 1,0059 bei 17,5° (gegen H_2O von 0°). Leicht löslich in Wasser. Wird von Salpetersäure zu Glykolsäure und Oxalsäure oxydirt.

Chloräthylin (= Aethylchloräther S. 138) $C_6H_{13}ClO$ = $CH_3.CH_2.CH(C$ CH_2Cl. *Bildung.* Aus Dichloräther und Zinkäthyl. Giebt mit Natriumalkohola

Diäthylin $C_8H_{18}O_2$ = $CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2(OC_2H_5)$ (S. 138.).

2. Aus **Aldehyd** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Reduktion einer verdünnten wässrigen Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam, unter stetem Zusatz von verdünnter Salzsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 310). $2C_2H_4O + H_2 = C_4H_{10}O_2$. Aus β-Oxybuttersäure-Aldehyd und Natriumamalgam (WÜRTZ, *J.* 1873, 474). — Siedep.: 203,5—204°. In Wasser sehr leicht löslich, nicht in Aether. Bei der Oxydation entstehen Oxalsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd.

3. Aus **Isobutylenbromid** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.(OH)$. *Bildung.* Isobutylenbromid wird mit K_2CO_3 und H_2O gekocht (NEVOLE, *Bl.* 27, 63). — Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 1,0129 bei 0°; = 1,003 bei 20°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° wird Isobuttersäurealdehyd gebildet (NEVOLE, *B.* 9, 448).

β-**Chlorhydrin** $(CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Isobutylen und HClO (BUTLEROW, *A.* 144, 25). — Siedep.: 137°. In viel Wasser löslich. Wird von Natriumamalgam zu Isobutylalkohol reducirt. Salpetersäure oxydirt zu Chlorisobuttersäure (HENRY, *B.* 9, 1034).

Aus rohem Butylenbromid (das Butylen aus Fuselöldampf erhalten) stellte WÜRTZ ein **Butylenglykol** dar, der bei 183—184° siedete. Spec. Gew. = 1,048 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser und Aether mischbar. Mit Salpetersäure lieferte er eine Oxybuttersäure $C_4H_8O_3$ (?). — Das **Diacetat** $C_4H_8(O_2H_3O_2)_2$ siedete bei 200°.

Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$.

1. Aus symmetrischen **Methyläthyläthylenbromid.** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$ (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 308; *Ж.* 7, 298). — Siedep.: 187,5°. Spec. Gew. = 0,9945 bei 0°; = 0,9800 bei 19° (gegen Wasser von 0°). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxybuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure.

Derselbe (?) Glykol wurde aus dem Bromid des käuflichen Amylens, neben dem Amylenglykol Nr. 3 erhalten (FLAWITZKY, *B.* 9, 1600). — Siedep.: 185—190°. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (FLAWITZKY, *B.* 10, 679).

2. Aus **Isopropyläthylenbromid.** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2(OH)$ (FLAWITZKY, *A.* 179, 1). Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,9987 bei 0°; = 0,9843 bei 21,5. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_3$; mit Chromsäuregemisch erhält man Isobuttersäure (*B.* 10, 230). — P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erzeugen Valeraldehyd und Methylisopropylketon (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240).

3. Aus gewöhnlichem (**Fuselöl-**)**Amylenbromid.** $(CH_3)_2.C(OH).CH(OH).CH_3$ (WÜRTZ). Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,987 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Salpetersäure oxydirt zu Oxyisobuttersäure. Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen auf 220° in H_2O und Methylisopropylketon (ELTEKOW, *Ж.* 10, 217). — P_2O_5 erzeugt Methylisopropylketon; Chromsäuregemisch oxydirt zu Aceton und Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240).

Chlorhydrin $C_5H_{11}ClO$. *Bildung.* Aus (rohem) Amylen und HClO (CARIUS, *A.* 126, 195). Amylenglykol wird von conc. HCl bei 100° völlig zersetzt (BAUER, *A.* 115, 1). — Siedep.: 155°. In Wasser leicht löslich. Zerfällt mit wässrigem Kali in HCl und Amylenoxyd.

Jodhydrin $C_5H_{11}JO$. *Bildung.* Aus Amylen, Jod, Quecksilberoxyd und Wasser (HOFFMANN, *A. Spl.* 5, 124). — Nicht flüchtig. Bei der Einwirkung von Jod, HgO und absolutem Alkohol auf Amylen entstehen Aethyljodhydrine (?).

Diacetat $C_5H_{10}.(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 205—210°.

Diamylenglykol $(C_5H_{10})_2O.(HO)_2$. *Bildung.* Aus Amylenoxyd und Amylenglykol bei 100—150°, neben Triamylenglykol $C_{15}H_{32}O_4$ (?) (BAUER, *J.* 1861, 661). Dicke, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Siedep.: über 200°.

Bromamylenglykol $C_5H_9Br.(OH)_2$. Gebromtes Amylenbromid $C_5H_9Br.Br_2$ giebt mit Silberacetat $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$, und dieses mit festem Kali gebromten Amylenglykol (BAUER, *J.* 1861, 664).

4. **Valerylendihydrat.** *Bildung.* Valerylendihydrobromid $C_5H_8.2HBr$ (S. 328) giebt mit Silberacetat Valerylenacetat und Valerylendiacetat $C_5H_8.(C_2H_4O_2)_2$. Letzteres siedet bei 205° und wird von Kali verseift (REBOUL, *Z.* 1867, 174).

6. Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$.

1. Aus **Normal-Hexylenbromid.** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ (?) (W. *A. ch.* [4] 3, 180). — *Darstellung.* Man kocht am Rückflusskühler ein Gemenge von 20 $C_6H_{12}.Br_2$ (aus Mannit), 11,5 Thln. K_2CO_3 und 140 Thln. H_2O, unter Zusatz einiger Cubikmeter verdünnter Kalilösung. Man sättigt mit CO_2, fügt genügend K_2CO_3 hinzu und schü mit Aether aus (HECHT, MUNIER, *B.* 11, 1154). — Siedep.: 207°; spec. Gew. = 0,9660 0°. Mit Wasser mischbar. Giebt mit HJ secundäres Hexyljodid. — Wird vom Chr säuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt (HECHT, MUNIER).

Diacetat $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 1,014 bei 0°.

2. **Diallyldihydrat** $(C_3H_5)_2.(H_2O)_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bild* Diallyldihydrojodid $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$ (S. 331) reagirt auf Silberacetat unter Bildung von fr Diallyl, Diallylacetat und Diallyldiacetat. Letzteres wird mit der theoretischen M festen Kalis verseift (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 162). — Siedep.: 212—215°; spec. Gew. = 0 bei 0° (W.). SOROKIN beobachtete (Ж. 10, 399) den Siedepunkt 219—220° (i. D. 745,2 mm; spec. Gew. = 0,9759 bei 0°; = 0,9605 bei 24° (gegen Wasser von 0°). lich in Wasser. Verbindet sich mit conc. HCl oder HJ zu $(C_3H_5)_2.(HCl)_2$ oder (C $(HJ)_2$. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch treten CO_2 und Essigsäure auf (S KIN).

Monoacetat $(C_3H_5)_2(H_2O).(C_2H_4O_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diacetat $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$ und $AgC_2H_3O_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 210°.

Diacetat $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 225—230°; spec. Gew. = 1,009 bei 0°.

3. **Pinakon** $(CH_3)_2.C(OH).C(OH)(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Na auf Aceton (Fittig, *A.* 110, 25; 114, 54; STÄDELER, *A.* 111, 277) oder von Natriumamalgam auf wässriges Aceton (FRIEDEL, *A.* 124, 329). Aus Tetramethyläthylenbromid Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Pinakonacetates mit Baryt (PAWLOW, *A.* 290 = *A.* 196, 126). — *Darstellung.* Eine wässrige Lösung von K_2CO_3 von solcher S dass sie Aceton nicht merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird, wird mit bis 700 Thln.) Aceton übergossen und Natrium (200—250 Thle.) in erbsengroßen Stücke getragen. Man fraktionirt die obere Schicht und erhält Isopropylalkohol und (60—75 Pinakon (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35—38°; Si 171—172° bei 739 mm. Leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig in kaltem CS_2 (L MANN, *A. Spl.* 3, 374). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; beim kalten scheidet sich das Hydrat ab. Zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Pina $C_6H_{12}O$ und Wasser. Ebenso bei der Einwirkung von Chlor. — Wird vom Chrom gemisch zu Aceton oxydirt. — Jodwasserstoffgas über Pinakon geleitet, erzeugt Isop jodid und wenig Hexan C_6H_{14} (LINNEMANN, *J.* 1871, 422). Beim Erhitzen von Pi mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° entstehen Pinakolin und ein Jodür C_6 Steigert man die Temperatur auf 270°, so wird Hexan gebildet (BOUCHARDAT, *Z.* 699). — $POCl_3$ liefert das krystallisirte Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$ (Schmelzp.: 160°), wä PCl_5 die Chloride $C_6H_{11}Cl$ und $C_6H_{10}Cl_2$ erzeugt (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 35). — Pi durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Aceton und Isopropylal $C_6H_{14}O_2 = C_3H_6O + C_3H_8O$ (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 645). — Es gelingt nich sammengesetzte Aether des Pinakons darzustellen. Chloracetyl erzeugt einen chlorha Körper. Mit Essigsäureanhydrid scheinen bei 200° Kohlenwasserstoffe zu ents (TH., Z.).

Pinakonhydrat $C_6H_{14}O_2.6H_2O$. Pinakon vereinigt sich leicht mit Wasser. — seitige Tafeln. Schmelzp.: 46,5° (LINNEMANN). Wenig löslich in kaltem Wasser. in Alkohol. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verflüchtigt sich unz mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Pinakon. Verlie Krystallwasser über Schwefelsäure.

7. Heptylenglykol $C_7H_{16}O_2$.

Ein **Chlorhydrin** $C_7H_{15}ClO$ entsteht aus Octylen und einer 2—3procentigen L von unterchloriger Säure (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Siedep.: 206—208°; spec. = 1,014 bei 0°; = 1,001 bei 14°.

8. Octylenglykole $C_8H_{18}O_2$.

1. Aus **Octylenbromid** (mit Octylen aus Fuselöl) (WÜRTZ, *A.* 128, 231). — Di acetat $C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ siedet bei 240—245°.

2. Aus **Octylenbromid** (mit Octylen aus Methylhexylcarbinol?) (CLERMONT, *A.* 3, 254). — Siedep.: 235—240°; spec. Gew. = 0,932 bei 0°; = 0,920 bei 29°.

orhydrin $C_8H_{17}ClO$. *Bildung.* Aus C_8H_{16} und HClO in [3],[4]procentiger, wäss-sung. (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Spec. 1,003 bei 0°; = 0,987 bei 31°.

etat $C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 245—250° (CLERMONT).

tochlorhydrin $C_8H_{16}.Cl(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Octylen und essigsaurem LERMONT, *A.* 152, 322). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 1,026 bei 0°; = 1,011 Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 180° Octylenoxyd $C_8H_{16}O$.

thyläthylpinakon $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C(OH).C(OH)<\frac{CH_3}{C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Methyläthyl-d Natriumamalgam, neben Methyläthylcarbinol (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 124; 8). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: gegen 28°; Siedep.: 200—205°. In öslich. Zerfällt beim Kochen mit wässeriger Schwefelsäure in H_2O und das Pi-$C_8H_{16}O$.

le $C_{10}H_{22}O_2$.

mylenglykol. *Bildung.* Das Diacetat entsteht aus Diamylenbromid und at. Beim Verseifen mit Kali wird direkt Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ gebildet *J.* 1862, 450).

thylpropylpinakon $\frac{CH_3}{C_3H_7}>C(OH).C(OH)<\frac{CH_3}{C_3H_7}$. *Bildung.* Aus Methyl-pylketon mit Natrium und Wasser (FRIEDEL, *J.* 1869, 513). — Siedep.: 220

ole $C_{12}H_{26}O_2$.

ylpropylpinakon $\frac{C_2H_5}{C_3H_7}>C(OH).C(OH)<\frac{C_2H_5}{C_3H_7}$. *Bildung.* Aus Aethylnormal-on, Natrium und Wasser (OECHSNER, *Bl.* 25, 10). — Flüssig; Siedep.: 254—255°.

kon des Pinakolinalkohols $\begin{matrix}(CH_3)_3.C.C(OH).CH_3 \\ (CH_3)_3.C.C(OH).CH_3\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Pinakolin. H_2O (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Krystalle; Schmelzp.: 69°.

ole $C_{14}H_{30}O_2$.

yronpinakon $(C_3H_7)_2.C(OH).C(OH).(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Aus Butyron, Na und RTZ, *A.* 161, 215). — Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 260° r sehr wenig löslich.

obutylpinakon $\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3 \\ (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Methyliso-und Natriumamalgam (ROHN, *A.* 190, 311). — Zähes Oel. Siedep.: 240—260°. in Wasser.

ol $C_{16}H_{34}O_2$.

nglykol. Aus Cetenbromid und $AgC_2H_3O_2$ entsteht nicht flüchtiges Diacetat $H_3O_2)_2$ (CHYDENIUS, *A.* 143, 270).

Chlorhydrin $C_{16}H_{33}ClO$ erhält man aus Ceten und HClO (CARIUS, *A.* 126. Unzersetzt bei 300° siedende Flüssigkeit. Giebt mit Kali Cetenoxyd (?).

II. Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$.

hwie die Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ sich von den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ um die Ele-Wassers unterscheiden, so leiten sich auch die Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$ von den $C_nH_{2n+2}O_2$ durch Elimination von H_2O ab. Eine direkte Wasserentziehung er aber so wenig, wie im ersten Falle. Aus Glykol $C_2H_6O_2$ und $ZnCl_2$ entsteht ylenoxyd, sondern der isomere Aldehyd $CH_3.CHO$. Man erhält die Alkylenoxyde legen der Haloïdäther der Glykole mit wässrigen Alkalien. $C_nH_{2n}(OH).Cl$ $O + HCl$. Nicht nur die einfach-salzsauren Glykoläther werden in dieser spalten, sondern auch die gemischten Haloïdäther, wie z. B. das Chloracetin $H_4O).Cl$.

Alkylenoxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen (und Polyglykolen) Säuren zu zusammengesetzten Aethern der Glykole. Durch Wasser und Natrium-gehen sie in Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ über.

1. Aethylenoxyd $C_2H_4.O = \begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!\!>\!O$.

Bildung. Aus Glykol-Chlorhydrin $C_2H_4(OH).Cl$ und Kalilauge (WÜRTZ, *A.* 110, 1[illegible] Beim Destilliren des Chlorhydrins über PbO oder ZnO entsteht nur Aldehyd (KASCHIR[illegible] *B.* 10, 1104). — Ein Gemenge von Aethylenbromid und Dinatriumglykol wirkt nach [illegible] Gleichung: $2C_2H_4.Br_2 + C_2H_4(ONa)_2 = C_2H_4(OH)_2 + 2NaBr + 2C_2H_3Br$ (WÜRTZ). Chlorhydrin und Mononatriumglykol bilden bei 130° Aethylenoxyd, Glykol und [illegible] Diäthylenglykol (SCHEITZ, *Z.* 1868, 379). $C_2H_4.(OH).Cl + C_2H_4(OH)(ONa) = C_2H_4$[illegible] $+ C_2H_4(OH)_2 + NaCl$. — Aus $C_2H_4.J_2$ und Silberoxyd bei 150°; aus $C_2H_4.Br_2$ und Silb[illegible] oxyd bei 250°; aus $C_2H_4.Br_2$ oder $C_2H_4.ClBr$ und Na_2O bei 180° (GREENE, *J.* 1877, 5[illegible] — *Darstellung.* Rohes Glykolmonoacetat (Siedep.: 170—185°) wird bei 100° mit HCl-G[illegible] gesättigt und das bei 110—150° übergegangene Chloracetin mit reinem Kali in einem gekü[illegible] ten Kolben zerlegt (DEMOLE, *A.* 173, 125). — Flüssig; Siedep.: 13,5° bei 746,5 mm; sp[illegible] Gew. = 0,8966 bei 0°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Erhitzen m[illegible] Wasser im Rohr entstehen Glykol und Polyäthylenglykole. Verbindet sich direkt m[illegible] Säuren (Salzsäure, Essigsäure) zu Estern des Glykols; aus Essigsäure und überschü[illegible] gem Aethylenoxyd werden daneben die Essigsäureester der Polyäthylenglykole gebild[illegible] Aus einer Lösung von Chlormagnesium fällt Aethylenoxyd Magnesia. $2C_2H_4.O + MgCl_2$ $+ 2H_2O = 2C_2H_5ClO + Mg(HO)_2$. Ebenso werden Thonerde, Eisenoxyd und Kupfero[illegible] aus ihren Lösungen gefällt. — Mit Wasser und Natriumamalgam geht Aethylenoxyd [illegible] Weingeist über. Platinmohr oxydirt zu Glykolsäure. — Mit PCl_5 entsteht Aethylenchlo[illegible] (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 317 und 355). — Mit NH_3 vereinigt sich Aethylenoxyd zu sa[illegible] stoffhaltigen Basen. — Beim Erwärmen von $C_2H_4.O$ mit einer Lösung von Natriumdi[illegible] auf 100° entsteht isäthionsaures Natrium (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 342). — Beim Erhi[illegible] von Aldehyd mit $C_2H_4.O$ im Rohr wird der Aldehyd verharzt (WÜRTZ, *A.* 120, 329). Gleiche Moleküle Aethylenoxyd und Brom bei 0° stehen gelassen, bilden Bromhyd[illegible] $C_2H_4(OH)Br$, Aethylenbromid u. a. Körper (DEMOLE, *B.* 9, 47). Lässt man aber 2[illegible] Mol. $C_2H_4.O$ mit 1 Mol. Brom im Kältegemisch stehen, so resultiren große rubin[illegible] oder kleine orangegelbe Prismen $(C_2H_4.O)_2.Br_2$, die bei 65° schmelzen und bei [illegible] nicht ganz unzersetzt sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. D[illegible] H_2S oder besser beim Stehen mit Quecksilber wird ihnen das Brom entzogen (WÜRTZ[illegible]

Dioxyäthylen $C_4H_8O_2 = \begin{matrix} CH_2.O.CH_2 \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH_2.O.CH_2 \end{matrix}$ (isomer mit Aethylenäthylidenoxyd, S. 3[illegible]

Bildung. Aus dem Bromid des Aethylenoxyds $C_4H_8O_2.Br_2$ und Quecksilber bei gewöh[illegible] licher Temperatur. Man destillirt und rektificirt über festem Aetzkali (WÜRTZ, *A. ch.* [illegible] 69, 323). — Flüssig; erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei +9°. Sied[illegible] 102°; spec. Gew. = 1,0482 bei 0°. Dampfdichte = 2,99 (ber. = 3,05). Indifferent. V[illegible] bindet sich nicht mit NH_3. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 120° entstehen Spur[illegible] einer essigsauren Verbindung.

Denselben Körper scheint LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 288) aus Glykol und Aethyle[illegible] bromid bei 160° erhalten zu haben, nur giebt er den Siedepunkt 95° an.

Ein **polymeres Aethylenoxyd** $(C_2H_4.O)_x$ entsteht bei mehrmonatlichem Stehen v[illegible] Aethylenoxyd mit einem sehr kleinen Antheil geschmolzenen Chlorzinks oder auch Ä[illegible] kalis (WÜRTZ, *B.* 10, 90; *Bl.* 29, 530). Dasselbe bildet eine warzige Krystallmasse, [illegible] bei 56° schmilzt, sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst. FEHLING'sche Lös[illegible] wird davon nicht reducirt.

Gebromtes Aethylenoxyd C_2H_3BrO. *Bildung.* Aus gebromtem Glykolbro[illegible] hydrin $CHBr_2.CH_2.OH$ und Aetzkali (in methylalkoholischer Lösung) (DEMOLE, *B.* 9, 5[illegible] — Flüssig; Siedep.: 89—92°. Löst sich in Wasser. Reducirt die FEHLING'sche Lös[illegible] Scheint von Alkalien nicht angegriffen zu werden.

Aus Aethylenoxyd und Brom erhielt WÜRTZ (*A. ch.* [3] 69, 326) ein nicht unzers[illegible] siedendes gebromtes Aethylenoxyd, das von starker Kalilauge sofort, unter Bildung v[illegible] Essigsäure, zerlegt wurde.

2. Propylenoxyde $C_3H_6.O$.

1. **Gewöhnliches** $CH_3.\overline{CH.CH_2}$ (mit O-Brücke). *Bildung.* Aus Propylenchlorhydrin und wässrig[illegible] Aetzkali (OSER, *A. Spl.* 1, 255). — Siedep.: 35°; spec. Gew. = 0,859 bei 0°. Mit Wa[illegible] Alkohol und Aether mischbar. Beim Erhitzen mit $MgCl_2$-Lösung wird Magnesia gef[illegible] — Geht mit H_2O und Natriumamalgam in Isopropylalkohol über (LINNEMANN, *A.* 1[illegible] 178).

[N]ormales $CH_2.CH_2.CH_2$ (O-Brücke). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des normalen Propyl[englykols] und festem Kali. Mit wässriger Kalilauge entstehen polymere Propylenoxyde [(Siede]p.: über 320°) (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 495). — Siedep.: 50°. Mit Wasser mischbar.

[Am]ylenoxyd $C_5H_{10}.O$.

$(CH_3)_2.C.CH.CH_3$ (O-Brücke). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des Amylenglykols und wässri[gem K]ali (BAUER, *A.* 115, 91). — Bei längerem Kochen von (rohem) Amylenbromid mit [...]n. Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 360). — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,8244 bei 0°. [Lösl]ich in Wasser. Verbindet sich selbst bei 160—170° nicht mit Wasser. Verbindet [sich sc]hwer mit Essigsäure. — Beim Erhitzen mit Amylenglykol entsteht Diamylenglykol; [...] wird die Hauptmenge des Amylenglykols in H_2O und Amylenoxyd gespalten [(WURT]z, *J.* 1861, 661).

[He]xylenoxyde $C_6H_{12}.O$.

[N]ormales $CH_3.(CH_2)_3.CH.CH_2$ (O-Brücke) (?). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des Normal[hex]englykols und KHO (WÜRTZ, *J.* 1864, 516). — Siedep.: 115°.

[A]us Diallyl (Hexylenpseudoxyd) $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CH.CH_3$ (O-Brücke) (?). *Bildung.* Ent[st]eben dem isomeren Diallylmonohydrat u. a. (S. 354), aus Diallyldihydrojodid und [...] (WÜRTZ, *J.* 1864, 515). — In dem gleichen Volumen Ligroïn gelöstes Diallyl wird [mit] c. H_2SO_4 geschüttelt und das Produkt mit H_2O destillirt (JEKYLL, *Z.* 1871, 36). [Flüs]sig; Siedep.: 93°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0°. Schwer löslich in Wasser. Wird [von H]$_2$O und Natriumamalgam nicht angegriffen. Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2 [und E]ssigsäure. Mit rauch. HJ entsteht bei 100° secundäres Hexyljodid. Mit conc. HCl [...], geht das Hexylenpseudoxyd in zweifach-chlorwasserstoffsaures Diallyl über. Ebenso [mit w]asserfreier Essigsäure zum Theil in Diallyldiacetat.

[A]us Diisopropyl. *Bildung.* Zweifach gebromtes (oder gechlortes) Diisopropyl [wird m]it Silberacetat behandelt und der gebildete Ester verseift (SILVA, *Bl.* 19, 147). — [Siedep]: 185°.

[Oct]ylenoxyd $C_8H_{16}.O$.

[B]ildung. Aus Octylenchlorhydrin und Aetzkali bei 180° (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). [Sie]dep.: 145°; spec. Gew. = 0,831 bei 15°.

[Dia]mylenoxyd $C_{10}H_{20}.O$.

[B]ildung. Aus Diamylenglykoldiacetat und festem Aetzkali (BAUER, *J.* 1862, 450). [Sie]dep.: 170—180°. Mit Wasser nicht mischbar. Reducirt ammoniakalische Silber[lösung].

[Cet]enoxyd $C_{16}H_{32}.O$.

[B]ildung. Aus Cetenchlorhydrin und wässrigem Kali (CARIUS, *A.* 126, 202). — [Mi]kroskopische Nadeln; schmilzt unter 30°; siedet unter 300° unzersetzt.

III. Thioglykole $C_nH_{2n}(OH)(SH)$ und $C_nH_{2n}(SH)_2$.

[D]er Sauerstoff in den Glykolen kann theilweise oder ganz durch Schwefel ersetzt [werden]. Man erhält die Thioglykole aus den Bromiden $C_nH_{2n}Br_2$ und KHS oder aus den [Chlorh]ydrinen $C_nH_{2n+1}ClO$ und KHS. Diese Körper haben vieles mit den Mercap[tanen] der einatomigen Alkohole gemein. Sie verbinden sich, wie Letztere, leicht mit den [Oxyde]n der schweren Metalle und nehmen bei der Oxydation mit Salpetersäure auf jede [SH-G]ruppe 3 Atome Sauerstoff auf.

[M]ethylenglykol $CH_2(SH)_2$.

[E]xistirt nicht im freien Zustande. Den Diäthyläther $CH_2(SC_2H_5)_2$ gewinnt man [beim] Behandeln von Natriummercaptid mit Methylenjodid (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 176). [Un]angenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,987 bei 20°. Wird von [Salpet]ersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt.

2. Thioäthylenglykole.

1. **Aethylenmonosulfhydrat** $CH_2(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Aethylenchlorhydr wird $^1/_4$ Stunde lang mit alkoholischem KHS gekocht. Man filtrirt vom KCl ab, üb sättigt das Filtrat mit verd. HCl und verdunstet bei 30—40°. — Flüssig; in Wa wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Ein Atom Wasserstoff kann leicht durch schw Metalle vertreten werden. Die Salze sind in Alkohol ziemlich löslich. Von Salpet säure wird das Sulfhydrat zu Isäthionsäure oxydirt.

$Hg(C_2H_5O.S)_2$. Krystallisirt aus starkem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Kryst nadeln.

2. **Oxyäthylsulfid** $C_4H_{10}O_2S = S\begin{cases}CH_2.CH_2(OH)\\CH_2.CH_2(OH)\end{cases}$. *Bildung.* Wird das Produkt Einwirkung von KHS auf Aethylenchlorhydrin, nach dem Ansäuern mit HCl, zur E fernung des Alkohols gekocht, so zersetzt sich das Monosulfhydrat unter Abgabe H_2S und hinterlässt festes Oxyäthylsulfid. $2C_2H_4(OH)(SH) = C_4H_{10}O_2S + H_2S$ (Ca — Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Schmilzt unter 60°. Löst nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Metall Fällungen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu $C_4H_{10}SO_5$ (?), eine zweibasische Sä deren Ba- und Pb-Salz undeutlich krystallisiren.

3. **Dithioäthylenglykol** (Aethylendisulfhydrat, Aethylenmercapt $C_2H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid (oder -Bromid; WERNER, *J.* 1862, 424) alkoholischem KHS (LÖWIG, WEIDMANN). — Flüssig; Siedep.: 146°; spec. Gew. = 1, bei 23,5°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Wird von HNO_3 zu Disulfoät säure $C_2H_6S_2O_6$ oxydirt.

$Pb(C_2H_4.S_2)$. Hellgelb. — $Cu(C_2H_4.S_2)$. Chromgrün.

Methyläther $(CH_3S)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2 + CH_3SNa$ (EWERLÖF, 4, 716). — Siedep.: 183°.

Aethyläther $(C_2H_5S)_2.C_2H_4$ (EWERLÖF). Siedep.: 210—213°. — Giebt mit HNO_3 Oxyd $(C_2H_5SO)_2.C_2H_4$; Krystallschuppen; Schmelzp.: 170°. Wird von Reduktions leicht zu Diäthyläthylensulfid reducirt. — $(C_2H_5.SO)_2.C_2H_4.HNO_3$. Syrup. Ve bei langem Stehen über Kalk alle Salpetersäure. — Eine kalte Chamäleonlösung dirt zu Aethylendiäthylsulfon $(C_2H_5.SO_2)_2.C_2H_4$. Dasselbe krystallisirt aus Al in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 136,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in ka Wasser oder Alkohol, leicht in heißem. Reduktionsmittel und PCl_5 sind ohne Wir auf das Sulfon (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 469).

Ein Bromid $(C_2H_5)_2S.C_2H_4.Br_2$ entsteht in sehr kleiner Menge, neben and Salzen, bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylsulfid (DEHN, *A. Spl.* 4, Das entsprechende Nitrat bildet mit $AgNO_3$ ein in Blättchen krystallisirendes, in schwer lösliches Doppelsalz. — $(C_2H_5)_2S.C_2H_4.Cl_2.PtCl_4$. Gelber, unlöslicher Niedersch

Isoamyläther $(C_5H_{11}S)_2.C_2H_4$ (EWERLÖF). Siedep.: 245—255°. — Giebt mit Salp säure Aethylendiisoamylsulfon $(C_5H_{11}SO)_2.C_2H_4$. — Tafeln; in H_2O schwer lö Schmelzp.: 145—150°.

IV. Alkylensulfide $C_nH_{2n}S$.

1. Methylensulfid $(CH_2.S)_3$. Siehe S. 227.

2. Aethylensulfid $C_2H_4.S$.

Versetzt man Aethylenbromid mit alkoholischem Schwefelkalium, so fällt nach ku Zeit ein voluminöser, amorpher, bromhaltiger Niederschlag aus. Derselbe ist in kohol, Aether, CS_2 fast unlöslich und geht beim Erhitzen für sich oder mit CS_2 160° in

Diäthylendisulfid $(C_2H_4.S)_2$ über (CRAFTS, *A.* 124, 110; 128, 220). Letzteres steht auch durch Erhitzen von Aethylensulfocarbonat $C_2H_4.CS_3$ oder von Aeth quecksilber-Mercaptid $C_2H_4.S_2Hg$ mit Aethylenbromid auf 150° (HUSEMANN, *A.* 126, Man destillirt im Wasserstoffstrome und krystallisirt das Destillat aus Weingeist um. — K tallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Blättchen; aus Aether in dicken, monoklinen men. Schmelzp.: 111—112°; Siedep.: 199—200°; Dampfdichte = 4,28 (ber. = 4,16) Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Löslich in Alkohol, Aether und bes CS_2. Verbindet sich direkt mit Brom und einigen Salzen, aber nicht mit NH_3. HNO_3 wird es zu Diäthylensulfoxyd $C_4H_8S_2O_2$ oxydirt.

Salze: HUSEMANN. — $C_4H_8S_2.HgCl_2$. Fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen $HgCl_2$ und Diäthylendisulfid als krystallinischer Niederschlag aus. In Wasser unlöslich.

gJ_2. Mikroskopische Tafeln des rhombischen Systems. — $C_4H_8S_2.PtCl_4$. Hellorange-amorphes Pulver. — $3C_4H_8S_2.4AgNO_3$. Kleine, monokline Krystalle. — $C_4H_8S_2$. Zinnoberrother, amorpher Niederschlag.

mid $C_4H_8S_2.Br_4$. *Darstellung.* Die Lösung des Diäthylendisulfids in CS_2 wird mit Brom gefällt. — Citronengelber, amorpher Körper. Sehr unbeständig. Zersetzt feuchter Luft und sogar mit absolutem Alkohol beim Kochen. Schmilzt bei 96° rsetzung (HUSEMANN).

ld $C_4H_8S_2J_4$. Eisenschwarze, monokline Nadeln; Schmelzp.: 132—133°. Unlös- H_2O. Leicht löslich in kochendem Alkohol (HUSEMANN).

rd $C_4H_8S_2.O_2$. *Bildung.* Bei der Zersetzung des Chlorids oder Bromids mit us Diäthylendisulfid und rauchender Salpetersäure (CRAFTS, *A.* 125, 123; HUSE- *A.* 126, 290). — Rhomboëder. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. öslich in Wasser, sehr schwer in Weingeist. — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung fällt das zweifach gechlorte Oxyd $C_4H_6Cl_2S_2O_2$ aus. Es ist ein pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Es löst sich sehr n Weingeist, etwas besser in Wasser.

xyd $C_4H_8S_2O_4$. *Bildung.* Diäthylendisulfid wird ½ Stunde lang mit rauch. auf 150° erhitzt (CRAFTS, *A.* 125, 124). — Krystallisirt aus sehr concentrirter säure in kleinen Krystallen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in gewöhn- alpetersäure. Löslich in Kalilauge.

thylensulfobromid $C_4H_8Br_2S = C_2H_4S.C_2H_4B_2$. *Bildung.* Gleiche Moleküle ulfid und Aethylenbromid werden mit dem halben bis gleichen Vol. Wasser auf ° erhitzt. Es bildet sich Bromäthyl, das man abdestillirt. Wird die rückstän- srige Flüssigkeit filtrirt, so bleibt Diäthylendisulfid $C_4H_8S_2$ auf dem Filter. rat hält Bromide, welche durch Ag_2O und HCl in Chloride übergeführt werden. se Lösung derselben versetzt man mit $PtCl_4$; es fällt zunächst $(C_2H_4.S)(C_2H_4.Cl_2)$ ieder und hierauf Aethylendiäthylsulfinplatinchlorid $C_2H_4(C_2H_5)_2SCl_2.PtCl_4$. iden Salze werden nur in geringer Menge erhalten. Das Hauptprodukt, Triäthyl- orid, wird durch $PtCl_4$ erst beim Erkalten ausgeschieden (DEHN, *A. Spl.* 4, 83). n demnach hauptsächlich folgende Reaktionen statt: I. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_4.Br_2 =$ $+ 2C_2H_5Br$ und II. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br = S(C_2H_5)_3Br$. — Daneben entstehen sprodukte: $C_2H_4S.C_2H_4.Br_2$ und $C_2H_4S.(C_2H_5.Br)_2 = C_2H_4Cl_2.(C_2H_5)_2S$ (S. 394).

ylensulfid C_3H_6S.

dung. Aus $C_3H_6.Br_2$ und alkoholischem Na_2S (HUSEMANN, *A.* 126, 296). es Pulver; geht nicht beim Erwärmen in eine polymere Form über.

lensulfid $C_5H_{10}S$.

dung. Amylenchlorosulfid $(C_5H_{10}ClS)_2$ (S. 327) wird mit Alkohol und Zink ge- (GUTHRIE, *A.* 121, 115). — Flüssig; Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,907 bei 13°. — $_2$.O, $(C_5H_{10}S.Cy)_2$, $(C_5H_{10}S.CyS)_2$ u. s. w. S. 328. — Lässt man 1 Vol. Zinkäthyl Vol. CS_2 sehr allmählich, erst bei 0°, dann bei 15—20°, 50—60° und zuletzt bei f einander einwirken, so entsteht eine feste braune Masse $C_5H_{10}S_2Zn$ = + CS_2 (GRABOWSKY, *A.* 138, 165). Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol. Mit Säuren entwickelt sie H_2S und ein Oel $C_5H_{10}S$. Dasselbe entsteht auch trockenen Destillation der Zinkverbindung. Es siedet bei 130—150°. Dampfdichte ber. = 3,5). Mit einer alkoholischen Sublimatlösung giebt es Blättchen $C_5H_{10}S$. IgS. Alkoholisches Silbernitrat erzeugt mikroskopische Nadeln von $C_5H_{10}O.Ag_2O$.

V. Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ zerfallen in ein- und zweiatomige. Die ersteren enthalten HO-Gruppe; das andere Sauerstoffatom ist mit beiden Affinitäten an Kohlen- unden.

hole $C_3H_6O_2$.

etylcarbinol, Brenztraubenalkohol $CH_3.CO.CH_2.OH$. *Bildung.* Man erhält igester durch Behandeln von Chloraceton mit Kaliumacetat in alkoholischer Lö- ENRY, *B.* 5, 966). $CH_3.CO.CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_3H_5O.C_2H_3O_2 + KCl$. Es ist ht gelungen, daraus den freien Alkohol zu erhalten.

Acetat $C_5H_8O_3 = C_3H_5O.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Man gießt allmählich 5 T. aceton in die heiße Lösung von 8 Thln. $K.C_2H_3O_2$ in 20 Thln. Alkohol, kocht einige Z lirt den meisten Alkohol ab, giebt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether Produkt wird zunächst im Vacuum destillirt und dann fraktionirt (ZINCKE, BREUER, B — Siedep.: 172—172,5° (Z., B.); spec. Gew. = 1,053 bei 11° (H.). Leicht Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Pottaschelösung. — Beim Erwärmen mi vitriol und Natronlauge entsteht Milchsäure und wahrscheinlich auch etwas Bren säure (ZINCKE, BREUER). — Durch Behandeln von Bromaceton $CH_2Br.CO.CH_3$ n erhielten EMMERLING und WAGNER (*A.* 204, 40) einen mit Wasserdämpfen flüc Wasser sehr löslichen, süß schmeckenden Körper, den sie für Acetylcarbin Derselbe reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte, wird durch Alkalien (auc leicht in Säuren umgewandelt und giebt bei der Oxydation CO_2 und Essigsäure

2. **Allylenglykol** $C_3H_4(OH)_2$. Nur der Aether dieses Glykols, das Ally

$C_3H_4O = CH_3.\overset{_O_}{C : CH}$ ist bekannt. Es bildet sich bei der Oxydation von Ally eine wässrige Lösung von Chromsäureanhydrid (BERTHELOT, *Bl.* 14, 116). — 62—63°. Löslich in Wasser, daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Sehr beständig.

3. **Glycid** $O\langle{}^{CH_2}_{CH.CH_2.OH}$. Siehe Glycerin.

2. Butinglykol $C_4H_8O_2$.

Bildung. Bei der Destillation von Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ mit 5 Thln. con Ameisensäure entweicht Butin C_4H_6, und es geht das Formiat des Butingly (HENNINGER, *B.* 5, 1059; 6, 70). — Butinglykol siedet bei 199—200°. Lös Wasser, verbindet sich direkt mit Brom.

Monoformiat $C_4H_6(OH).(CHO_2)$. Siedep.: 190°.

Diacetat $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 202—203°.

3. Alkohole $C_6H_{12}O_2$.

1. **Diacetonalkohol** $= CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2OH$. *Bildung.* Beim Behan Diacetonamin mit salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 179, 342); beim Behandeln vo Aceton mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25—1,30) und Destilliren des ungelöste (HEINTZ, *A.* 169, 114). — *Darstellung.* Saures oxalsaures Diacetonamin wird i heißem Wasser gelöst, die Lösung auf 5° abgekühlt und unter beständiger Kühlung $1\frac{1}{2}$—2 Thle. Kaliumnitrit eingetragen. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage in stehen, erhitzt dann sehr allmählich zum Sieden und destillirt das gleichzeitig gebilde oxyd mit wenig Wasser ab. Der Retorteninhalt wird filtrirt und dann (eventuell Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit fester Pottasche) mit Aether ausgeschüttelt. Mesityloxyd getrennte wässrige Schicht des Destillates wird auch mit Aether ausgeschü ätherischen Auszüge entwässert man mit $CaCl_2$ und destillirt.

Siedep.: 163,5—164,5°; spec. Gew. = 0,9306 bei 25°. Mit Wasser, Alk Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässrigen Lösung du oder Natron abgeschieden. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Zerfällt be in concentrirter Schwefelsäure in Wasser und Mesityloxyd.



2. **Hexinglykol** CH(OH)CH.(OH). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5



Natrium in ätherischer Lösung und Behandeln des Produktes mit Wasser (MÜLLER, *A.* 159, 186). $2C_3H_5ClO + 4Na = C_6H_{10}O_2Na_2 + 2NaCl$ und C_6H_{10} $2H_2O = C_6H_{12}O_2 + 2NaHO$. — Siedep.: 218—225°. Nicht mit Wasserdämpfe Ist $C_6H_{10}O_2$ (?) (CLAUS, *B.* 10, 556).

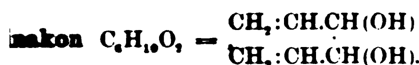
4. Conylenglykol $C_8H_{16}O_2 = C_8H_{14}(OH)_2$.

Bildung. Man erhält das Diacetat $C_8H_{14}(C_2H_3O_2)_2$ aus Conylenbr Silberacetat (WERTHEIM, *A.* 130, 298). — Dasselbe siedet bei 225°; spec. Gew. = bei 18,2°. Beim Destilliren des Diacetates mit festem Kali geht erst ein dün Oel über, Diconylenalkohol $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$ (?), und dann di Conylenalkohol $C_8H_{14}(OH)_2$.

5. Alkohol $C_{10}H_{20}O$.

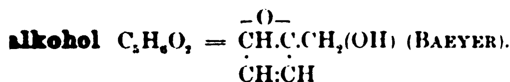
Terpin $C_{10}H_{16}.2H_2O$ siehe Terpentinöl.

VI. Alkohol $C_nH_{2n-2}O_2$.

nakon $C_6H_{10}O_2$ =

$$\begin{matrix} CH_2:CH.CH(OH) \\ CH_2:CH.CH(OH). \end{matrix}$$

ldung. Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung rolein (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 268). — Bleibt im Aether gelöst. Siedep.: 160 °; spec. Gew. = 0,99 bei 17°. Riecht campherig; färbt sich an der Luft all- braun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

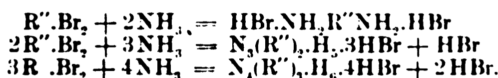
VII. Alkohol $C_nH_{2n-4}O_2$.

alkohol $C_5H_6O_2$ =

$$\begin{matrix} -O- \\ CH.C.CH_2(OH) \\ CH:CH \end{matrix}$$
(BAEYER).

ldung. Bei der Reduktion von Furfurol $C_5H_4O_2$ mit alkoholischem Kali (ULRICH, 269) oder mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 275), in durch ure schwach sauer erhaltener Lösung (BAEYER, *B.* 10, 357). Der gebildete Al- rird mit Aether ausgezogen. — Syrup; trocknet im Exsiccator zum Firniss ein. lüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Salzsäure grün. rhitzen mit festem Aetzkali entsteht Bernsteinsäure, neben CO_2, Ameisensäure sigsäure.

VIII. Diaminbasen.

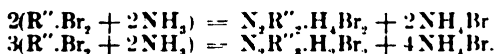
hrwerthige Alkoholradikale vermögen zwei und mehr Moleküle Ammoniak zu- zu halten. Indem diese Radikale zwei und mehr Atome Wasserstoff in den iakmolekülen vertreten, entstehen Basen von meist mehrsäuriger Natur. Die mit zweiwerthigen Alkylen gewinnt man beim Behandeln von Alkylenbromiden erschüssigem Ammoniak.


$$R''.Br_2 + 2NH_3 = HBr.NH_2.R''NH_2.HBr$$
$$2R''.Br_2 + 3NH_3 = N_3(R'')_2.H_5.3HBr + HBr$$
$$3R.Br_2 + 4NH_3 = N_4(R'')_3.H_6.4HBr + 2HBr.$$

dagegen die Menge des Ammoniaks eine ungenügende, so entstehen inter- (bromhaltige) einsäurige Basen.


$$\begin{matrix} CH_2.Br & & CH_2Br \\ CH_2.Br + NH_3 & = & CH_2.NH_2.HBr. \end{matrix}$$

rch überschüssiges Ammoniak gehen die gebromten Basen in Diamine über, doch dieser Reaktion auch gleichzeitig den gebromten Basen HBr entzogen: es ent- ungesättigte, einsäurige Basen. $CH_2Br.CH_2.NH_2 = CH_2:CH.NH_2 + HBr$. Be- man die gebromten Basen mit feuchtem Silberoxyd, so wird ihnen zum Theil tzogen, zum Theil entstehen sauerstoffhaltige Basen. $2CH_2Br.CH_2NH_2 + Ag_2O = 2CH_2(OH).CH_2.NH_2 + 2AgBr$.
i Anwendung äquivalenter Mengen von Bromid und NH_3 entstehen nicht blos Diamine $N_2R''H_4$. Ganz wie bei der Einwirkung von NH_3 auf Alkyljodüre J werden auch mit den Alkylenbromiden secundäre und tertiäre Basen, neben mmonium, gebildet.


$$2(R''.Br_2 + 2NH_3) = N_2R''_2.H_4Br_2 + 2NH_4Br$$
$$3(R''.Br_2 + 2NH_3) = N_2R''_3.H_2Br_2 + 4NH_4Br.$$

den primären und secundären Diaminbasen kann der Wasserstoff durch Alkyle n werden. Die resultirenden Derivate sind alle flüchtig.
mmoniumbasen von der Form $N_2R''_4.Br_2$ entstehen neben den andern Basen, sind s jetzt nicht untersucht. Durch Behandeln der flüchtigen Diamine mit Jodüren J, werden substituirte Diammoniumbasen gewonnen; z. B. $N_2(C_2H_4)(C_2H_5)_6J_2$. ches Jodür wird nur durch Ag_2O zerlegt und liefert eine nicht flüchtige Base. gnose von Diaminen durch Behandeln mit Jodäthyl: HOFMANN, *J.* 1861, 505.

1. Methylenbase. **Dimethylendimethylamin** $C_4H_{10}N_2 = (CH_2)_2(CH_3)_2N_2$.

Bildung. Beim Durchleiten von Trimethylamin im Wasserstoffstrome du glühende Röhre (ROMENY, *B.* 11, 835). — Krystallinisch, nicht unzersetzt flücht beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Ameisensäurealdehyd und Methyl spalten. — Dampfdichte = 83 (gef., H = 2). — $C_4H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$.

2. Aethylenbasen. **Aethylendiamin** $C_2H_4(NH_2)_2.H_2O$.

Bildung. Beim Erhitzen von Aethylenchlorid (oder Bromid) mit alkol NH_3 auf 100° (CLOËZ, *J.* 1853, 468); beim Behandeln von Cyan $(CN)_2$ mit Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). — *Darstellung.* Rohes Aethylenchlorid überschüssigem alkoholischen Ammoniak 8—10 Stunden lang auf 100—120° erhi filtrirt von Salmiak ab und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol. Die alsdann schiefsenden kleinen Nadeln $C_2H_4.(NH_2)_2.2HCl$ werden aus Wasser umkrystallisirt un kohol gewaschen. Die Mutterlaugen destillirt man mit Natron, wobei zunächst Aethy und dann höhere Di- und Triamine übergehen (HOFMANN, *B.* 4, 666).

Stark alkalische Flüssigkeit. Siedep.: 117° (*B.* 6, 310). In Wasser leicht Verliert das Wasser nicht über BaO, wohl aber beim Destilliren über Natrium. dichte des Hydrates = 1,42, entsprechend 4 Vol. infolge von Dissociation. dichte der wasserfreien Base = 2,00 (ber. 2,07). — Wird von salpetriger Säure dabei entstehen Aethylenoxyd und Oxalsäure (HOFMANN, *J.* 1859, 386). — C_2 2 HCl. Lange, silberglänzende Nadeln, in Alkohol unlöslich. — $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl.PtC$ Blättchen, in H_2O schwer löslich (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 327). — Das Sulphat kr tetragonal. — Rhodanid. $C_2H_4.(NH_2)_2.(CNCHS)_2$. Grofse Prismen, in Wasser äufser sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 145° (HOFMANN, *B.* 5, 245).

Aethylendiäthyldiaminjodid $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_2.H_4J_2$ entsteht aus $C_2H_4.N$ C_2H_5J (HOFMANN, *J.* 1859, 386); aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, 389; 1861, 521). — Die freie Base ist flüssig; sie bildet mit Wasser ein kryst beständiges Hydrat $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_2H_2.H_2O$.

Die Jodide $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4H_2J_2$ und $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$ wurden ebenfalls v MANN dargestellt. — **Aethylentetrāthyldiaminbromid** $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.H_2Br_2$ aus $C_2H_4.Br_2$ und Diäthylamin (*J.* 1861, 520). Nur die Diäthyl- und Tetraäthyl flüchtig. — Das Jodid der Ammoniumbase $C_2H_4.N_2(CH_3)_6J_2$ und ebenso $C_2H_4.N_2$ geben mit Ag_2O sehr ätzende, in H_2O leicht lösliche Basen.

Diformyläthylendiamid $C_4H_8N_2O_2 = C_2H_4.N_2H_2(CHO)_2$. *Bildung.* und Aethylendiamin wirken energisch auf einander ein: $C_2H_4(NH_2)_2 + 2CCl_3$ $C_4H_8N_2O_2 + 2CHCl_3$ (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Syrup. Wird durch Säuren und leicht gespalten in Ameisensäure und Aethylendiamin.

Diäthylendiamin $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_4)_2.(NH)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchl alkoholischem NH_3 (CLOËZ; HOFMANN; NATANSON, *A.* 98, 291). — Siedep.: 17 MANN, *J.* 1858, 343. Bildet mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat.

Diäthylendiäthyldiamin $(C_2H_4)_2.(N.C_2H_5.H)_2.H_2O$. *Bildung.* Aus D diamin und Jodäthyl oder aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, Flüssig. Siedep.: 185°. Aufserdem wurden dargestellt: $(C_2H_4)_2.N_2(CH_3)_4J_2$ und $N_2(C_2H_5)_4J_2$.

Triäthylendiamin $(C_2H_4)_3N_2$. Siedep.: 210° (HOFMANN, *J.* 1858, 343). — Triäthylidendiamin siehe Hydracetamid (S. 230).

3. Propylendiamin $C_3H_6(NH_2)_2$.

Bildung. Aus Propylenbromid und überschüssigem alkoholischen NH_3 (HOFMANN, *B.* 6, 308). — Flüssig, siedet bei 119—120°; spec. Gew. = 0,878 Stark kaustisch. Zieht begierig Wasser an, dabei das Hydrat $C_3H_6(NH_2)_2.H_2O$ welchem nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann. — $C_3H_6(NH$ Lange Nadeln, in Wasser aufserordentlich löslich; auch in Alkohol löslich. — C_3 $2HCl.PtCl_4$. Kleine vierseitige Tafeln.

4. Butylendiamin $C_4H_8.(NH_2)_2$.

Bildung. Aus Aethylencyanid mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl* Flüssig, siedet nicht unterhalb 140°.

IX. Alkylentriamine.

hylentriamin $(C_2H_4)_2N_3H_5$. *Bildung.* Die bei der Einwirkung von NH_3 $_4$.Br$_2$ gebildeten Basen vom Siedep.: 200—250° werden in Platindoppelsalze rt. Zuerst krystallisirt das schwerer lösliche Doppelsalz des Diäthylentriamins, itterlauge bleibt das Doppelsalz des Triäthylentriamins (HOFMANN, *J.* 1861, 514). alkalische Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 208°. Mit Wasser und nischbar. In Aether fast unlöslich. Die Salze sind leicht löslich in H_2O, schwer l. Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. — $2[(C_2H_4)_2N_3H_5.3HCl].3PtCl_4$. Nadeln; kann nicht unzersetzt umkrystallisirt werden.

hylendiäthyltriamin $(C_2H_4)_2N_3(C_2H_5)_2H_3$. *Bildung.* Findet sich in den denden Antheilen der Einwirkung von Aethylamin auf $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.*). — $(C_2H_4)_2.N_3(C_2H_5)_2H_3.3HCl$. Blätter, sehr leicht löslich in H_2O, unlöslich in der Aether. — Das neutrale Jodid wird nur aus saurer Lösung erhalten. Aus HJ neutralisirten Lösung der Base krystallisirt $(C_2H_4)_2N_3(C_2H_5)_2H_3.2HJ$. — Das ldet grofse rektanguläre Tafeln.

hylentriäthyltriamin $(C_2H_4)_2N_3(C_2H_5)_3H_2$. *Bildung.* Aus Aethylamin und neben $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_2H_2$, $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_2$ und $(C_2H_4)_3.N_2(C_2H_5)_4$ (HOFMANN, 517). — Die beiden Triaminbasen sieden bei 220—250°. Das Platindoppelsalz ylentriäthyltriamins ist in Wasser schwer löslich, jenes des Triäthylentriäthyl- sehr leicht löslich. — $2[(C_2H_4)_2.N_3(C_2H_5)_3H_2.3HCl].3PtCl_4$.

thylentriamin $(C_2H_4)_3N_3H_3$. Dem Diäthylentriamin sehr ähnlich. — Siedep.: $2[(C_2H_4)_3N_3H_3.3HCl].3PtCl_4$. Lange, goldgelbe Nadeln, in H_2O ziemlich löslich. — $H_3.3HBr$. Aus schwach saurer Lösung krystallisirt $(C_2H_4)_3N_3H_3.2HBr$.

thylentriäthyltriamin $(C_2H_4)_3N_3(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Aethylamin und C_2H_4. MANN). — Stark kaustisches Oel. — $2[(C_2H_4)_3.N_3(C_2H_5)_3.3HCl].3PtCl_4$.

äthylentriamin $(C_2H_4)_4N_3H$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und alkoholischem FMANN, *B.* 3, 762). — Bildet 3 Reihen von Salzen mit 1, 2 oder 3 Mol. (einer en Säure). — Die Bromide sind amorph, in H_2O, Alkohol oder Aether so nlöslich; ebenso die freie Base.

X. Alkylentetramine.

nethylentetraäthyltetramin $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4$.
ung. Aus Methylenjodid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (LERMONTOW, 2). — Flüssig. Alle Salze sind amorph. $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4.2HCl.PtCl_4$. In H_2O lich.

methylentetramin $(CH_2)_6N_4$ siehe Ameisensäurealdehyd (S. 227).

ylentetramin $(C_2H_4)_3N_4H_6$.
ung. Aus $C_2H_4.Br_2$ und $C_2H_4(NH_2)_2$ oder weniger rein — aus $C_2H_4.Br_2$ holischem NH_3 (HOFMANN, *J.* 1861, 519). — Das Gemenge der Basen wird mit mpf destillirt. Aus dem Rückstande wird das Tetramin durch successive Fällung abgeschieden. — Stark alkalischer Syrup. — $(C_2H_4)_3N_4H_6.4HCl.2PtCl_4$. Blafs- orphes Pulver; in Wasser fast unlöslich.

thylenoctäthyltetramin. *Bildung.* Das Bromid $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_8H_2.Br_4$ ent- en $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.2HBr$, aus $C_2H_4.Br_2$ und Diäthylamin bei 100° (HOFMANN, 520). — Aus dem Bromid wird durch Ag_2O die nicht flüchtige freie Base er- — $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_8H_2.Cl_4.2PtCl_4$. Krystallinische Blättchen, in Wasser fast unlöslich. $N_4(C_2H_5)_8H_2J_4$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.
ndelt man die freie Base mit C_2H_5J, so resultirt das Jodid des

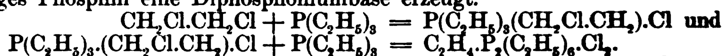
thylennonäthyltetrammoniums $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_9H.J_4$.

äthylentetraäthyltetrammoniumbromid $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_4H_2.Br_4$ entsteht, neben asen, aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 521). — Die freie Base ark alkalische, nicht flüchtige Flüssigkeit. Die Salze krystallisiren schwer und st löslich.
$N_4(C_2H_5)_4.H_2Cl_4.2PtCl_4$. Gelber, schwerlöslicher Niederschlag. — Die Base giebt mit $_3H_4)_3.N_4(C_2H_5)_5H.J_4$ und $(C_2H_4)_3.N_4(C_2H_5)_6.J_4$.

Hexäthylentetrāthyltetrammoniumbromid $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_4.Br_4$. Bildet sic weilen aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin, wird aber rein erhalten aus $(C_2H_4).N_2(C_2$ oder $(C_2H_4)_2N_2(C_2H_5)_2$ und $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 522).

XI. Phosphorbasen.

Aethylenchlorid oder -bromid reagiren auf Trimethyl- und Triäthylphosphin gan auf Ammoniak. Es entsteht zunächst eine gechlorte (oder gebromte) Base, aus w überschüssiges Phosphin eine Diphosphoniumbase erzeugt.



$$CH_2Cl.CH_2Cl + P(C_2H_5)_3 = P(C_2H_5)_3(CH_2Cl.CH_2).Cl \text{ und}$$
$$P(C_2H_5)_3.(CH_2Cl.CH_2).Cl + P(C_2H_5)_3 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2.$$

Aus der gechlorten Base kann ebenfalls eine Vinyl- und Aethoxylbase erhalten w Beim Behandeln der gechlorten Base mit NH_3, $As(C_2H_5)_3$ u. s. w. entstehen gem zweisäurige Basen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 145 und 275).

1. Methylenhexäthyldiphosphoniumchlorid $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$.
Bildung. Aus $CH_2.Cl_2$ und (2 Mol.) $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 487). – Chlorid zerfällt mit H_2O augenblicklich: $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2 + H_2O = CH_3P(C_2H_5)_3$ $(C_2H_5)_3PO + HCl$.

2. Hexamethyläthylendiphosphoniumhydrat $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.(HO)_2$.
Bildung. Das Bromid $C_2H_4.P_2(CH_3)_6Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und überschüs $P(CH_3)_3$. — Monokline, äufserst zerfliefsliche Krystalle. — Das Jodid bildet schw liche Nadeln.

$C_2H_4.P_2(CH_3)_6.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus Salzsäure in goldgelben Blättchen; in Wass unlöslich.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumbromid $C_{14}H_{34}P_2.Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *dung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und 2 Mol. $P(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung. — Nadeln, löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. — Das Chlorid bildet in H_2O Alkohol äufserst lösliche Blätter. — Das Jodid bildet trikline Nadeln. Es löst schwer in Alkohol. 100 Thle. H_2O lösen bei Siedehitze 458,3 Thle. und bei 12° 3,06 Salz. Es ist unlöslich in mäfsig concentrirter Kalilauge. Schmelzp.: 231°.

$C_{14}H_{34}P_2.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus HCl in orangerothen, monoklinen Nadeln. Sel siedendem Wasser fast unlöslich. — $C_{14}H_{34}P_2Br_2.AgBr$. Weifse Krystalle; entsteht aus Bromid und Ag_2O. Wird durch H_2O zersetzt.

Die freie Base ist ölig, äufserst kaustisch. Sie zersetzt sich beim Erhitzen 160° in $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3PO$ und C_2H_4. Unterbricht man das Erhitzen, wenn die peratur auf 190° gestiegen ist, so hält der Rückstand eine isomere Base (Paradip phoniumbase), welche auch beim Erhitzen von $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$ auftritt. Sie mit HCl und $PtCl_4$ einen amorphen, schmutziggelben Niederschlag $C_{14}H_{34}P_2Cl_2$ der sich leicht in siedendem Wasser löst. Das Jodid dieser Base ist gummiartig nimmt allmählich krystallinische Struktur an. Durch wiederholtes Umkrystallisiren die amorphen Salze in die krystallisirten der gewöhnlichen Base über.

Trimethyläthylentriäthyldiphosphoniumbromid $C_{11}H_{28}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2$ $(C_2H_5)_3.Br_2$. Entsteht aus dem Bromid der gebromten Base $(CH_2Br.CH_2).P(C_2H_5)_3Br$ $P(CH_3)_3$. — $C_{11}H_{28}P_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe Schuppen.

3. Gemischte Phosphine.

Aethylentriäthylphosphammoniumbromid $C_2H_4.P(C_2H_5)_3NH_3Br_2$. *Bildung* steht aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *A.* 1, 290). — Die freie Base ist ein stark alkalisches Oel, das beim Erhitzen in NH die Vinylbase $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$ zerfällt.

$C_8H_{22}PN.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe, trikline Säulen. Schwer löslich in siedendem Wasse

Methyläthylentriäthylphosphammoniumbromid $C_9H_{24}PNBr_2 = C_2H_4.P(C$ $N(CH_3)H_2Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Methylamin (HOFMANN).

$C_9H_{24}PN.Cl_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, in H_2O ziemlich schwer löslich.

Aethylentetrāthylphosphammoniumbromid $C_{10}H_{26}PNBr_2 = C_2H_4.P(C$ $N(C_2H_5).H_2.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Aethylamin (HOFMANN).

$C_{10}H_{26}PNCl_2.PtCl_4$. Monokline, orangegelbe Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumbromid $C_{12}H_{30}PNBr_2 = C_2H_4P.(C$ $N(C_2H_5)_2H.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Diäthylamin (HOFMANN)

$C_{12}H_{30}PNCl_2.PtCl_4$. Rektanguläre Tafeln.

XII. Arsenbasen.

..s Verhalten des Triäthylarsins $As(C_2H_5)_3$ gegen Aethylenbromid entspricht ganz ..s Triäthylphosphins (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 311).

..hylenhexäthyldiarsoniumbromid $C_{14}H_{34}As_2Br_2 = C_2H_4As_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *..ildung.* Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ bei 150°. Das Jodid krystal.. ..ehr schön.

..$H_{34}As_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, in Wasser schwer löslich.

..mischte Arsenbasen.

..thylentriäthylarsammoniumbromid $C_8H_{22}AsNBr_2 = C_2H_4.As(C_2H_5)_3.NH_3.Br_2$. *..ng.* Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3.Br$ und NH_3.

..$H_{22}AsNCl_2.PtCl_4$. In siedendem Wasser schwer lösliche Krystalle.

..thylenhexäthylphospharsoniumbromid $C_{14}H_{34}PAsBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.As..Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 306). ..$H_{34}PAsCl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus HCl in orangerothen, trikli..ismen. — Die freie Base zerfällt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:


..$(C_2H_5)_6(HO)_2 = As(C_2H_5)_3 + P(C_2H_5O)(C_2H_5)_3.OH$.

XIII. Sauerstoffhaltige Basen $C_nH_{2n+3}NO$ und $C_nH_{2n+3}NO_2$.

..n kann sich diese Basen gebildet denken durch Vertretung einer HO-Gruppe in ..lykolen, oder eines Wasserstoffatoms in den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ durch NH_2 (..alkohole). Sie entstehen nämlich bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolchlor..: $CH_2(OH).CH_2Cl + NH_3 = CH_2.OH.CH_2.NH_2.HCl$, oder bei der Einwirkung von ..auf substituirte Basen: $2CH_2J.N(CH_3)_3.OH + Ag_2O + H_2O = 2CH_2(OH).N(CH_3)_3$. $2AgJ$. Ferner bei der direkten Addition von NH_3 an Alkylenoxyde. $CH_2 \cdot CH_2 > O$; ..$= CH_2(OH).CH_2.NH_2$. Im letzteren Falle werden zugleich sekundäre $[CH_2(OH).$..H und tertiäre Basen $[CH_2(OH).CH_2]_3N$ gebildet. Alle diese Körper sind starke ..ige Basen. Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkyle vertreten werden. ..behandeln mit überschüssigem Jodwasserstoff wird die HO-Gruppe in den Basen ..Jod ausgetauscht. $CH_2(OH).CH_2.N(CH_3)_3.OH + 2HJ = CH_2J.CH_2.N(CH_3)_3J$ ..O.

..methylmethoxyliumhydrat $C_4H_{13}NO_2 = CH_2(OH).N(CH_3)_3.OH$. *..ildung.* Durch anhaltendes Kochen von $CH_2J.N(CH_3)_3J$ mit überschüssigem Silber.. HOFMANN, *J.* 1859, 377).

..$H_9O.N(CH_3)_3.Cl_2.PtCl_4$. Große Oktaëder.

..$H_2N(OH).H$ = Methylhydroxylamin. Siehe S. 167.

..hoxylamin $C_2H_7NO = CH_2(OH).CH_2.NH_2$. *..ldung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolchlorhydrin entstehen NH_4Cl, ..NH_2 und $(C_2H_5O)_2.NH$. Bleibt Aethylenoxyd mit conc. NH_3 einige Zeit stehen, ..en sich dieselben 2 Basen und noch die tertiäre $(C_2H_5O)_3N$. Man dampft in diesem ..las Produkt auf dem Wasserbade ein, neutralisirt mit HCl und behandelt die Chlo.. ..it absolutem Alkohol. Das Salz der tertiären Base bleibt ungelöst zurück. Aus ..koholischen Filtrat fällt man mit $PtCl_4$ und wenig Aether zunächst das Doppel.. ..r sekundären Base, in rhombischen Prismen, und dann, durch mehr Aether, das ..alz der primären Base, in Blättchen (WÜRTZ, *A.* 121, 226).

..$H_7ONH_2.HCl$. Krystalle, schmelzen unter 100°. $(C_2H_7ONH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe.. ..r glänzende Blättchen.

..imethyläthoxyliumhydrat (Sinkalin, Cholin, Bilineurin) $C_5H_{15}NO_2 = ..N(CH_3)_3.OH$. *Vorkommen.* Im Fliegenschwamm (Agaricus Muscarius L.) neben ..rin (HARNACK, *J.* 1876, 803). *Bildung.* Rhodansinapin (in den weißen Senf.. ..enthalten) zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in Sinapinsäure, Rhodanbaryum und ..(BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 22; CLAUS, KEESE, *Z.* 1868, 46). $C_{16}H_{23}NO_5$ (Sinapin) ..$= C_5H_{15}NO_2 + C_{11}H_{12}O_5$. — Cholin entsteht beim Kochen von Galle (STRECKER, .. ; DYBKOWSKY, *Z.* 1867, 384), Ochsenhirn (zersetztes Protagon, LIEBREICH, *A.* ..2, 12) oder Eidotter (Lecithin, DIAKONOW, *J.* 1868, 730) mit Baryt. Salzsaures

Cholin bildet sich aus Trimethylamin und Glykolchlorhydrin bei 100° (WÜRTZ, . 6, 116). — Aethylenoxyd verbindet sich mit concentrirtem wässrigen Trimethylamin wöhnlicher Temperatur zu Cholin (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 201). — *Darstellung.* Aus Ei Man schüttelt Eidotter mit Aether aus und behandelt den Rückstand mit absolutem Alko 40—45°. Der ätherische und alkoholische Auszug werden abdestillirt und beide Rüc eine Stunde lang mit Baryt gekocht. Man fällt den gelösten Baryt mit CO_2, dampft ei den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug mit PtCl KONOW, *J.* 1867, 776). — Stark alkalisch reagirender Syrup. Seine Salze sind me fliefslich. Eine concentrirte Cholinlösung zerfällt beim Kochen in Glykol und Tri amin (WÜRTZ). Beim Erhitzen von salzsaurem Cholin mit conc. HJ und Phosp 120—150° entsteht die jodirte Base $(C_2H_4J)N(CH_3)_3.J$ (BAEYER). Durch Oxydati Cholin in Betaïn (Oxyneurin) über (LIEBREICH). Beim Behandeln mit conc. HN steht Muscarin (isomer mit Betaïn), mit verd. HNO_3 erhält man ein Nitro dessen Platinsalz $(C_4H_{10}N_2O_3.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ ist (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 18

$(C_5H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wa löslich in Alkohol. — $C_5H_{14}NO.Cl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in leicht löslich.

Acetylcholinchlorid $(C_2H_4.C_2H_3O_2).N(CH_3)_3.Cl$. *Bildung.* Aus salzsaurem und Chloracetyl (BAEYER, *A.* 142, 325).

$(C_2H_4.C_2H_3O_2).N(CH_3)_3.Cl.AuCl_3$. Körner oder warzenförmig vereinigte Prismen. I schwerer löslich wie das Cholindoppelsalz.

Triäthyläthoxyliumchlorid $(C_2H_5O).N(C_2H_5)_3.Cl$. *Bildung.* Aus Glyk hydrin und Triäthylamin bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 88). — Prismen, leicht lö Wasser. — $C_8H_{20}NO.Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter.

Isopropylenneurin $C_6H_{17}NO_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *Bildun* salzsaure Salz entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 2 pylenchlorid mit 37 g Trimethylaminlösung (von 33%) (MORLEY, *B.* 13, 1805). - alkalischer Syrup. — $C_6H_{16}NO.Cl$. Aeufserst zerfliefsliche Krystalle. — $(C_6H_{16}NO.C$ Federartige Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

Diäthoxylamin $C_4H_{11}NO_2 = OH.C_2H_4.O.C_2H_4.NH_2$. Das Platindoppelsalz [($NH.HCl]_2.PtCl_4$ bildet rhombische Tafeln (WÜRTZ).

Methyldiäthoxylamin $C_5H_{13}NO_2 = OH.C_2H_4.O.C_2H_4.NH(CH_3)$. *Bildun* salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Glykolchlorhydrin $C_2H_4Cl(OH)$ m schüssiger Methylaminlösung auf 100° (MORLEY, *B.* 13, 222).

$C_5H_{13}NO_2.HCl$. Syrup. — $(C_5H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen.

Dimethyldiäthoxylamin $C_6H_{15}NO_2 = OH.C_2H_4.O.C_2H_4.N(CH_3)_2$. *Bildun* salzsaure Salz entsteht aus Glykolchlorhydrin und Dimethylaminlösung bei 100° (M

$C_6H_{15}NO_2.HCl$. Dicker Syrup. — $(C_6H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe Krystall

Triäthoxylamin $(C_2H_5O)_3N$ ist ein dicker, in Wasser leicht löslicher Syr hitzt man Triäthoxylamin mit Glykolchlorhydrin, so entsteht Teträthox $(C_2H_5O)_4N(OH)$ ein Syrup, dessen Platinsalz $[(C_2H_5O)_4NCl]_2.PtCl_4$ in dunkelgo Blättchen krystallisirt.

Triäthoxylamin vereinigt sich direkt mit Aethylenoxyd, besonders rasch bein men. Es bilden sich Basen von immer schwächerem, positivem Charakter. Il sauren Salze sind zäh, in Alkohol löslich, ihre Platindoppelsalze trocknen zu gummiartigen Massen ein. WÜRTZ erhielt Salze von der Formel $(5C_2H_4O.NH$ $PtCl_4$ und $(7C_2H_4O.NH_3HCl)_2.PtCl_4$, offenbar Basen von Polyäthylenalkoholen.

Aethylhydroxylamin $C_2H_5.N(OH)H$. Siehe S. 168.

3. Oxyisoamylamin $(C_5H_{10}.OH).NH_2$.

Bildung. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren Isoamylengly stehen zwei Basen $C_5H_9.NH_2$ und $C_5H_{11}O.NH_2$. Durch alkoholisches Platinchlo zunächst die Valerylbase $C_5H_9.NH_2$ abgeschieden, später krystallisirt das Dopp Oxyisoamylamins in orangerothen Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser und lösen. — Die freie Base ist flüssig, stark alkalisch, löslich in Wasser. Sied (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 89).

4. Diacetonalkamin $C_6H_{15}NO$. Siehe S. 244.

XIV. Sauerstoffhaltige Phosphorbasen $C_nH_{2n+3}PO$.

jetzt sind nur Alkylderivate dieser Basen bekannt. Sie entstehen aus den substi-Phosphinen $(C_nH_{2n}Br).PR_3.Br$ und Silberoxyd. $(C_nH_{2n}Br)PR_3.Br + Ag_2O + H_2O$ $[_{2n}.OH).PR_3.OH + 2AgBr$.

oxyltriäthylphosphoniumhydrat $(CH_2.O)P(C_2H_5)_3.OH$. Jodid $CH_2O.P(C_2H_5)_3J$ entsteht direkt bei der Einwirkung von Methylenjodür ätherische Lösung von $P(C_2H_5)_3$, neben anderen Jodüren. Es ist in Wasser und äufserst löslich. Die freie Base ist stark kaustisch. Das Platindoppelsalz irt oktaëdrisch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. — Aus dem Jodid der Base $CH_2J.P(C_2H_5)_3.J$ entsteht durch Silberoxyd nur $CH_2J.P(C_2H_5)_3.OH$ (HOF-1860, 342).

ethyläthoxylphosphoniumhydrat $(C_2H_5O)P(CH_3)_3.OH$. *lung.* Aus dem Bromid der gebromten Base $(C_2H_4Br)P(CH_3)_3.Br$ und Ag_2O SN, *A. Spl.* 1, 286).
$_{14}PO.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder, in Wasser äufserst leicht löslich.

ithyläthoxylphosphoniumhydrat $(C_2H_5O).P(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Aus $.P(C_2H_5)_3Br$ und Ag_2O (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 165). — Die freie Base ist ein zerfliefslicher Syrup, der beim Erhitzen zerfällt. $(C_2H_5O).P(C_2H_5)_3.OH = P(C_2H_5)_3O + H_2O$. — $C_8H_{20}PO.J$. Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — $.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, reguläre Oktaëder, in heifsem Wasser leicht löslich. — $Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser. — Das Chlorid n Behandeln mit PBr_5 das Chlorid des Triäthylbromoäthylphosphoniums $(C_2H_4Br.$ Cl.

XV. Einsäurige Polyamine.

din $C_nH_{2n+3}N_3$.

nidin $CH_5N_3 = NH:C(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salzsäure rsaurem Kali auf Guanin (STRECKER, *A.* 118, 159). $C_5H_5N_5O + H_2O + O_3$ $+ CO_2 + C_3H_2N_2O_3$ (Parabansäure). Aus Biuret und Salzsäuregas bei 160 (FINCKH, *A.* 124, 332). $C_2H_5N_3O_2 = CH_5N_3 + CO_2$. Aus Chlorpikrin und chem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *B.* 1, 145). $C(NO_2)Cl_3 + 7NH_3 = CH_5N_3$ $Cl + NH_4.NO_2$. — Aus Orthokohlensäureäther und wässrigem Ammoniak bei OFMANN, *A.* 139, 111). $C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = CH_5N_3 + 4C_2H_6O$. Aus $COCl_2$ moniak, neben Harnstoff, Melanurensäure und Cyanursäure (BOUCHARDAT, *Z.* . Beim Erhitzen von Salmiak mit alkoholischem Cyanamid auf 100° (ERLEN-*A.* 146, 259). $NH_4Cl + CN.NH_2 = NH.C(NH_2)_2HCl$. Aus Jodcyan und alko- Ammoniak bei 100° (BANNOW, *B.* 4, 161; vgl. OSSIKOWSKY, *Bl.* 18, 161). Aus ecksilber und NH_3, neben Harnstoff. — Beim Erhitzen von Rhodanammonium -200° entsteht Rhodanguanidin (DELITSCH, *J. pr.* [2] 9, 2; VOLHARD, *J. pr.* [2] $2NH_4.CNS = CH_5N_3.CNHS + H_2S$. — Entsteht in sehr kleiner Menge bei der n von Eiweifs durch $KMnO_4$ (F. LOSSEN, *A.* 201, 369). *Darstellung.* Trocknes mmonium wird in einer Retorte mit Thermometer 20 Stunden lang auf 180—190° er-an zieht die Schmelze mit Wasser aus und reinigt das auskrystallisirende Rhodansalz erkohle und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol. 100 Thle. desselben in mög-ig Wasser gelöst, werden mit 58 Thln. reinem Kaliumcarbonat versetzt, die Lösung engt und der Rückstand mit 200 Thln. Weingeist gekocht. Es bleibt kohlensaures zurück, das man aus Wasser umkrystallisirt (VOLHARD).

k kaustische, krystallinische Masse. Zieht CO_2 aus der Luft an. Zerfliefslich. beim Kochen mit Barytwasser in NH_3 und Harnstoff. $CH_5N_3 + H_2O = NH_3$ $_2O$ (BAUMANN, *B.* 6, 1376); beim Kochen mit concentrirten Säuren oder Al-eten nur NH_3 und CO_2 auf. — Eine concentrirte heifse Lösung von Guanidin-zerfällt beim Erhitzen mit Phenol in CO_2, NH_3 und Melamin $C_3H_6N_6$ (NENCKI). Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins entstehen Guanamine. — Guani-indet sich mit Cyanamid zu Diguanid (siehe Cyanamid). Beim Zusammen-n von Guanincarbonat mit Harnstoff wird Guanidcarbamid (Dicyandiamidin) ge- Verhalten von Guanidinsalzen gegen Jod: RECHENBERG, *B.* 11, 870. — Guani-Acetaldehyd: SCHIFF, *B.* 11, 834.

ze: STRECKER, *A.* 118, 160; DELITSCH, *J. pr.* [2] 9, 5. — Darstellung von Guani-aus Guanidinrhodanid: JOUSSELIN, *Bl.* 34, 497. — $CH_5N_3.HCl$. Krystallisirt

regulär (D.); leicht löslich in Alkohol und Aetheralkohol. — $CH_5N_3.HCl.2HgCl_2$ (BYK, [2] 20, 333). — $(CH_5N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Säulen; leicht löslich in V sehr wenig in absolutem Alkohol (S.). — $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$. Tiefgelbe, lange Nadeln; löslich in Wasser (charakteristisches Salz) (HOFMANN, *B.* 1, 146). — $CH_5N_3.HBr.Br_2$; — ($HJ.J_2$ (KAMENSKY, *B.* 11, 619 u. 1600). — $CH_5N_3.HNO_3$. Grofse Blätter; schmilzt setzt. Schwer löslich in kaltem Wasser (HOFMANN). — $CH_5N_3.AgNO_3$. Nadeln (HOFMA Das Sulfat krystallisirt regulär (BODEWIG, *J.* 1876, 763); es ist sehr leicht löslich in unlöslich in Alkohol. — Das Chromat krystallisirt sehr schön (D.). — $(CH_5N_3)_2.H_2CO_3$ dratoktaëder oder tetragonale Säulen (BODEWIG); leicht löslich in Wasser, unlöslich in A spec. Gew. = 1,238 — 1,251 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). — Rhodanat $CH_5N_3.CNSH$ steht auch aus Cyanamid und Rhodanammonium bei 100° (VOLHARD). Grofse Blätter, löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 118°. Eine direkte Entziehung von Schwe Rhodanguanidin gelingt nicht. Schmilzt man dieses Salz mit Blei, so entsteht Cyanme (S. 405). — Das Laktat krystallisirt rhombisch (BODEWIG). — Dioxalat CH_5N_3. $+ H_2O$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (S.).

Glycin-Guanidincarbonat $C_2H_5NO_2.(CH_5N_3)_2.CO_3 + H_2O$. *Bildung.* Be rekten Zusammenbringen der Bestandtheile (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 4 Rhombische Tafeln.

Salzsaures Guanidin-Sarkosin $C_3H_7NO_2.CH_5N_3.HCl$. *Bildung.* Man erhit kosin mit salzsaurem Guanidin und krystallisirt die Schmelze aus Alkohol um MANN, *B.* 7, 1151). — Krystalltafeln, in heifsem Alkohol leicht löslich. Beim Verd mit HCl und $PtCl_4$ tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein. Ebenso beim mit HgO.

Chlorguanidin CH_4ClN_3. *Bildung.* Guanidincarbonat wird in wenig übe sigem Eisessig gelöst und Bleichkalklösung zugegeben, bis eine dunkle Rothfärbu tritt (KAMENSKY, *B.* 11, 1602). — Blafsgelbes Krystallpulver. Verpufft im Capil bei etwa 150°. Löslich in Wasser und in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Bromguanidin CH_4BrN_3. *Bildung.* Beim Zusammenbringen gleicher M Guanidincarbonat und Brom (KAMENSKI, *B.* 11, 1600). — Gelbe Nadeln. Löslich kohol und heifsem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether. Unlöslich in I Verpufft im Capillarrohr bei etwa 110° ohne zu schmelzen. Zersetzt sich allmäh der Luft. — Bringt man 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Guanidincarbonat zusammen, ein schweres, braunrothes Oel nieder, das von der Flüssigkeit getrennt, zu grofsen, rothen Prismen $CH_5N_3.HBr.Br_2$ erstarrt.

Nitrosoguanidin $CH_4(NO)N_3 = N(NO).C(NH_2)_2$. *Bildung.* Man vertheilt Gu nitrat in rother, rauchender Salpetersäure, leitet Stickoxyd ein und fällt nach 24 S mit Wasser (JOUSSELIN, *J.* 1877, 352; *Bl.* 34, 496). — Nadeln (aus Wasser). öslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert bei 200° Amı Leicht löslich in Kalilauge; beim Kochen damit entweicht NH_3. — Verhalten RECHENBERG, *B.* 11, 871.

$CH_4N_4O.HNO_3$. Blättchen. — Nitrosoguanidin verbindet sich auch mit HCl, wird a Schwefelsäure zersetzt.

Verbindung CH_3N_3O. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrosoguanid Wasser und (durch Wasserstoff reducirtem) Eisenpulver auf 40°. Hierbei tritt z Purpurfärbung ein, die nach einiger Zeit verschwindet, indem gleichzeitig NH_3 (JOUSSELIN, *Bl.* 34, 497). $CH_4N_4O + H_2 = CH_3N_3O + NH_3$. — Gelbe mikrosk Krystalle. Sehr unbeständig. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, tan bei 100°.

Oxyguanidin CH_5N_3O. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydro mit Cyanamid und absolutem Alkohol auf dem Wasserbade. $CN.NH_2 + NH$ $= CH_5N_3O.HCl$ (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 132). — $(CH_5N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Rul Prismen, sehr zersetzbar. Stöfst an feuchter Luft NO_2 aus. Leicht löslich in und Alkohol, schwer in Aether.

Methylguanidin (Methyluramin) $C_2H_7N_3 = NH:C(NH_2).NH(CH_3)$. *Bi* Beim Kochen einer Kreatinlösung mit HgO oder mit PbO_2 und verdünnter Schwe (DESSAIGNES, *A.* 92, 407; 97, 340). — Aus Kreatinin und $KMnO_4$ (NEUBAUER. 46). — Aus salzsaurem Methylamin und Cyanamid in alkoholischer Lösung b (ERLENMEYER, *B.* 3, 896). — Aus Methylcyanamid, NH_4Cl und Alkohol (TAWIL *B.* 5, 477). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle salzsaures Methylamin un amid in alkoholischer Lösung auf 60—70°. Aus der filtrirten Lösung wird durch $PtCl_4$ amin entfernt, die Lösung über H_2SO_4 verdunstet und aus dem Rückstande durch sta kohol Methylguanidin extrahirt (TATARINOW, *J.* 1879, 333).

lkalische, zerfließliche Krystallmasse. Entwickelt beim Erhitzen mit Kali. Methylamin. $(C_2H_7N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle HAUSHOFER, *J.* 1878. ... de. Wasser von 18 ... 100° Fsen 14,3 Thle. Salz (TATARINOW). $C_2H_7N_3.HCl.AuCl_3$. Krystalle (HAUSHOFER). Leicht löslich in Aether, schwerer in Wasser und Alkohol. ... (TATARINOW). Oxalat $(C_2H_7N_3)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich

...ylguanidin $C_3H_9N_3$ = $NH:C(NH_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem ...in und Cyanamid bei 105–110° (TATARINOW, *J.* 1878, 401). $(C_3H_9N_3.HCl)_2$... ...t löslich.

...ylguanidin $C_5H_{13}N_3$ = $N(C_2H_5):C(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen ...thylamin versetzten alkoholischen Lösung von Diäthylthiocarbamid mit HgO (*B.* 2, 601). $CS(NHC_2H_5)_2 + NC_2H_5.H_2 + HgO$ = $CH_2(C_2H_5)_3N_3 + HgS$ ...selbe Base (oder eine isomere?) entsteht beim Erhitzen von Cyanursäure... ...mit Natriumalkoholat (HOFMANN, *J.* 1861, 516). $(CNOC_2H_5)_3 + 4NaOH$ = ...$2Na_2CO_3 + H_2O$. Entsteht auch aus Chlorpikrin und Aethylamin (?). ...kalische Flüssigkeit; zieht CO_2 an. $(C_7H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallplatten; ...in Wasser, weniger in Alkohol.

...äthylguanidin aus Cyanuräther zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff... ...thylamin. $CH_2(C_2H_5)_3N_3 + H_2O$ = $CO(NHC_2H_5)_2 + C_2H_5.NH_2$.

...id $C_2H_4N_4$. Siehe Cyanamid.

...yamin $C_3H_9N_3SO_3$ = $NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen ...äquivalenter Mengen Taurin und Cyanamid mit einer zur Lösung ungenügenden ...er auf 110–120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 76). $CN.NH_2 + C_2H_7NSO_3$ = ... Kleine, hexagonale Prismen. Schmelzp.: 224–226°. Leicht löslich in ...öslich in Alkohol und Aether.

...taurocyamin $C_4H_{11}N_3SO_3 + H_2O$ = $NH:C(NH_2).N(CH_3).CH_2.CH_2.SO_3H$. ...aus Methyltaurin, Cyanamid und Wasser bei 110–120° (DITTRICH). Monokline... ...n. Bräunt sich bei 285° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

...lamidin $C_6H_{10}N_{10}O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Rhodanguanidin mit ...r besser mit fein vertheiltem Blei (erhalten durch Glühen von PbO in Wasserstoff) (BYK, *J. pr.* [2] 20, 340). $6CH_5N_3.CNSH + 5Pb + O$ = $C_6H_{10}N_{10}O$ + ...NS... $3CNH + 6NH_3$. *Darstellung.* Man trägt fein vertheiltes Blei in geschmolzenes Rhodanguanidin ein, zieht die Schmelze mit kochendem Wasser aus, lässt erkalten, ...Schwefelblei ab und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand wäscht man erst kalt... ...krystallisirt ihn aus Wasser um.

...pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr wenig in ...ersetzt sich bei etwa 250° ohne zu schmelzen. Giebt beim Behandeln mit ...säure HCN und Melamin. $C_6H_{10}N_{10}O$ = $2C_3H_6N_6 + CNH + H_2O$. Dieselbe ...erfolgt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, während beim ...concentrirter Salpetersäure Blausäure und Ammelin $C_3H_5N_5O$ auftreten. Mit ...Cyanmelamidin einen Niederschlag von Ammelinsilber $C_3H_4N_5OAg.OH$... ...Silbernitrat gelöst bleibt.

...essigsäure (Glykocyamin) $C_3H_7N_3O_2$ = $NH:C(NH_2).NH.CH_2.CO_2H$. ...ine wässrige, mit etwas NH_3 versetzte, Lösung von Cyanamid und Glycin bleibt ...stehen (STRECKER, *J.* 1861, 530). Beim Erhitzen von Glycin mit Kohlensäure... ...n. $2CH_4N_2O_2 + (CH_3N)_2CO$ ... $= 2C_3H_7N_3O_2 + NH_4CO$... (NENCKI, SIEBER ...). — Krystalle, löslich in 126 Thln. kaltem Wasser (STR.), in 227 Thln. ... (N., S.), löslicher in heißem, unlöslich in Alkohol. $C_3H_7N_3O_2.HCl$. ...Prismen. Zerfällt bei 160° in H_2O und salzsaures Glykocyamidin. ... $(C_3H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. ...Cu. Hellblauer Niederschlag.

...yamidin $C_3H_5N_3O$ = $NH:C\begin{smallmatrix}NH—CO\\NH.CH_2\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Siehe Glykocyamin. Base wird aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit $Pb(OH)_2$ erhalten. ...ie in Blättchen, löst sich leicht in Wasser, reagirt alkalisch und bildet mit ...schwerlösliche, nadelförmige Verbindung (STRECKER). HCl. Leicht löslich in H_2O. $(C_3H_5N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

...guanidinessigsäure (Kreatin) $C_4H_9N_3O_2.H_2O$ = $NH:C(NH_2).N(CH_3).CH_2$... ...). *Vorkommen.* Im Muskelsafte der Säugethiere, Vögel, Amphibien, Fische ... 0,070%, Hühnerfleisch 0,35%, Kreatin (LIEBIG, *A.* 62, 282; vgl. ...100; SCHLOSSBERGER, *A.* 66, 80; PRICE, *A.* 76, 382). Im Blut (VOIT

Im Gehirn der Taube und des Hundes (STÄDELER), sehr wenig im Gehirn des Men und nicht in dem des Ochsen (MÜLLER, *A.* 103, 342). Verbreitung des Kreatins (tinins und Harnstoffs) im Organismus der Thiere: VOIT, *J.* 1867, 791. — *Bildung.* gesättigte Lösung von Sarkosin wird mit Cyanamid und einigen Tropfen NH_3 v und in der Kälte sich selbst überlassen (STRECKER, *J.* 1868, 686); man erhitzt Sar Cyanamid und Alkohol auf 100° (VOLHARD, *Z.* 1869, 318). — *Darstellung.* 1 Thl. F extrakt wird (in Portionen zu 40 g) in 20 Thln. Wasser gelöst, mit Bleiessig in geringem schuss gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit und bis auf 1 Thl. abgedampft (MULDER, MOU *Z.* 1869, 341). Man wäscht die erhaltenen Krystalle mit Weingeist von 88% und rein durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Monokline Prismen, verlieren bei 100° das Krystallwasser. Löslich in 74,4 Wasser bei 18°, in 9410 Thln. kaltem absolutem Alkohol (LIEBIG). Zerfällt beim E mit Baryt in Sarkosin, Harnstoff und Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2$ (NEUBAUER, *A* 294). Beim Erhitzen mit Natronkalk entweichen Ammoniak und Methylamin. — Z beim Kochen mit HgO und H_2O in Oxalsäure und Methylguanidin. — Entwicke wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) genau 1½ Atom Sti (HEINRICH, in *Sachsse,* Phytochem. Untersuch. Leipzig 1880, S. 107). — Beim Erhitz Mineralsäuren geht das Kreatin in Kreatinin über. Ebenso wirkt Chlorzinklösung SAIGNES, *J.* 1857, 544). Auch bei 3—4tägigem Erhitzen mit Wasser im Rohr au erfolgt fast völlige Umwandlung in Kreatinin (NEUBAUER, *Fr.* 2, 33).

Reaktionen auf Kreatin mit $AgNO_3$ oder $HgCl_2$ und KHO: ENGEL, *J.* 187

$C_4H_9N_3O_2.ZnCl_2$. Krystalle. Zerfällt beim Lösen in heißem Wasser in Kreatin und (NEUBAUER, *A.* 137, 300). — $C_4H_9N_3O_2.CdCl_2.2H_2O$. *Darstellung.* Kreatin wird i concentrirte, auf 50° erwärmte Lösung von reinem $CdCl_2$ eingetragen (NEUBAUER). — Groß talle. Leicht löslich in heißem Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. — $Hg.C_4H$ *Darstellung.* Aus Kreatin, Kalilauge und $HgCl_2$ bei 0—5°. Leicht reducirbarer Nied (ENGEL, *B.* 8, 546). — Die Verbindungen des Kreatins mit Säuren werden durch Ver bei 30° erhalten (DESSAIGNES, *A.* 92, 409). — $HNO_3.C_4H_9N_3O_2$. Dicke Prismen. - Salze $C_4H_9N_3O_2.HCl$ und $H_2SO_4(C_4H_9N_3O_2)_2$ krystallisiren in Prismen und sind leichter als das Nitrat.

Kreatinin $C_4H_7N_3O = NH:C\langle{NH - CO \atop N(CH_3).CH_2}$ *Vorkommen.* Normal im Men harn. (In 24 Stunden werden etwa 1,12 g abgeschieden, NEUBAUER, *A.* 119, 3 Hundeharn bei magerer Kost (täglich) 0,5 g, bei starker Fleischfütterung 4,9 g (V 1867, 792). Findet sich nicht im Fleisch. — *Bildung.* Aus Kreatin beim Beh mit Mineralsäuren. — *Darstellung.* Aus Harn. 1. Harn wird rasch auf 1/10 Vo dampft, dann mit $CaCl_2$ und Aetzkalk gefällt, nach 24 Stunden filtrirt und bei gelinder verdunstet, zur Abscheidung des Kochsalzes. Die Mutterlauge versetzt man mit 1/30 V concentrirter säurefreier Chlorzinklösung, filtrirt nach 3—4 Wochen und digerirt d Wasser gewaschenen Niederschlag mit $Pb(HO)_2$. Das Filtrat wird verdunstet und das K vom gebildeten Kreatin durch Auskochen mit Alkohol getrennt (NEUBAUER). — 2. I 1/4 Vol. verdampfte Harn wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Bleizucker gefällt, das durch Soda oder H_2S entbleit und die vom Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit mit säure (resp. Soda) neutralisirt und mit concentrirter Sublimatlösung gefällt. Den Nied zerlegt man, unter Wasser, mit H_2S, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle und ver Das auskrystallisirende salzsaure Kreatinin wird aus starkem Alkohol umkrystallisirt M. 159, 279). — Aus Kreatin. Man verdampft die Lösung von 1 Thle. Kreatin in 1 Tl triolöl und 3 Thln. H_2O auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit H_2O und (LIEBIG).

Quantitative Bestimmung im Harn: NEUBAUER, *A.* 119, 35.

Monokline Säulen, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 16°, viel leichter in heißem. in 102 Thln. absolutem Alkohol bei 16° (LIEBIG). Reagirt schwach alkalisch (E. SALK *H.* 4, 133). Verbindet sich mit Säuren und Salzen. Geht bei längerem Steh NH_3 (DESSAIGNES) oder Kalkmilch (LIEBIG, *A.* 108, 355) in Kreatin über. Zerfäl Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100° in Ammoniak und Methylhydantoïn C_4 (NEUBAUER, *A.* 137, 289). Verhält sich gegen HgO wie Kreatin. Wird von Cha lösung zu Oxalsäure und Methylguanidin oxydirt.

Reaktionen auf Kreatinin. 1. Eine verdünnte wässrige Kreatininlösun mit Soda übersättigt, Seignettesalz und wenig Kupfervitriol zugegeben und auf erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich weiße Flecke von Kreatininkupferoxy Reducirende Substanzen (Glukose) befördern die Abscheidung des Niederschlags (MA *Fr.* 17, 134). — 2. Beim Versetzen einer Kreatininlösung mit sehr verdünnter prussidnatriumlösung und dann mit wenig verdünnter Natronlauge tritt eine rul

ein (empfindlich) (WEYL, *B.* 11, 2175). Die Lösung wird bald gelb; säuert man mit Essigsäure an und erhitzt, so wird sie grünlich und zuletzt dauernd blau ...OWSKI, *H.* 4, 133).

...: LIEBIG, *A.* 62, 308; NEUBAUER, *A.* 119, 42; 120, 262. — $C_4H_7N_3O.HCl$. Säulen, ... löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. ... $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$ (HEINTZ, *J.* ...). Feine Nadeln oder monokline Säulen. Löslich in 53,8 Thln. Wasser bei 15° ... Thln. bei 100° (LOEBE, *J.* 1861, 788); löslich in 5743 Thln. Alkohol von 87% ... Thln. Alkohol von 90% bei 15—20° (NEUBAUER). Löst sich leicht in Salzsäure. ... Lösung krystallisirt $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.ZnCl_2$. Große Krystalle. In Wasser und Alkohol ... löslich. Natriumacetat fällt aus ihrer Lösung wieder $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$ (N.). ...$CdCl_2$. Säulen, etwas löslicher als die Zinkverbindung (N.). — $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. ... Säulen; leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (L.). — $C_4H_7N_3O.HJ$. ...stalle; ungemein leicht löslich in Wasser und Alkohol (N.). — $(C_4H_7N_3O)_2.HgO$. ... Krystallinischer Niederschlag aus concentrirter Kreatininlösung und conc. $Hg(NO_3)_2$. ... in kaltem, leicht in heißem Wasser. Daraus in Nadeln krystallisirend. (N.). ... $AgNO_3$. Kugel- und warzenförmige Nadelaggregate (N.). — $(C_4H_7N_3O)_2.H_2SO_4$. Krys... aus Weingeist in quadratischen Tafeln (L.).

...hylkreatinin $C_6H_{11}N_3O$ = $C_4H_6(C_2H_5)N_3O$. *Bildung.* 4 g C_2H_5J, 5,5 g Krea... 5 g absoluter Alkohol werden einige Stunden auf 100° erhitzt. Die abgeschie... ...rystalle $C_6H_{12}N_3OJ$ werden mit Aetherweingeist und zuletzt mit Aether ge... Gelöst bleibt Jodwasserstoffkreatinin (NEUBAUER, *A.* 119, 50; 120, 257). — Aethylkreatinin $C_6H_{11}N_3O + \frac{1}{2}H_2O$, aus dem Jodür und Ag_2O bereitet. ...irt aus absolutem Alkohol in Nadeln, welche bei 100° ... H_2O verlieren. Löst ...erst leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Geht beim Erhitzen mit ...and C_2H_5J wieder in das Jodür $C_6H_{12}N_3OJ$ über.

...$N_3O.Cl$. Nadeln; ungemein löslich in Alkohol und H_2O, nicht in Aether. ...$Cl)_2.PtCl_4$. Säulen; in Wasser sehr leicht löslich. — $C_6H_{12}N_3O.J$. Lange Nadeln; ... löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

...osokreatinin (?) $C_4H_6N_4O_2$ (oder $C_4H_8N_4O_2$?). *Bildung.* Entsteht in zwei Formen beim Sättigen einer concentrirten wässrigen Kreatininlösung mit salpe... ...re (DESSAIGNES, *A.* 97, 341; MÄRCKER, *A.* 133, 305). Durch NH_3 wird aus ...akte der Einwirkung die α-Base gefällt. Das Filtrat giebt nach dem Eindampfen ..., welche man aus siedendem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

...trosokreatinin. Krystallpulver; in kaltem Wasser sehr schwer löslich und ...iger in kaltem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Aus der ge...en Masse zieht HCl eine einsäurige Base $C_4H_6N_4O_2$ (?) aus. Zerfällt beim Er... ...t Salzsäure auf 100° in NH_4Cl, Oxalsäure und Methylparabansäure. $C_4H_6N_4O_2$ ... $2NH_3$ ... $C_4H_4N_2O_3$. Mit Brom entsteht ein indifferenter Körper $C_4H_5BrN_4O_2$ (?) ...adeln krystallisirt und leicht löslich in Wasser ist. Durch Erhitzen von ...kreatinin mit C_2H_5J auf 100° und Behandeln des krystallisirten Produktes mit ...n einmal äußerst leicht lösliche Nadeln einer Base $C_6H_{10}N_4O_2$ erhalten, die ...schmolzen (M.).

...$N_4O_2.HCl$. Säulen oder Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer ... Alkohol. — $(C_4H_6N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Große, ziemlich lösliche Krystalle (D.); konnte ... erhalten werden. — $C_4H_6N_4O_2.HNO_3$. Große rhombische Tafeln, in Wasser etwas ... als das salzsaure Salz; fast unlöslich in Alkohol oder Aether.

...trosokreatinin. Kugelförmige Warzen, in Wasser und nicht zu starkem ... leicht löslich. Schmilzt unzersetzt bei 195°.

...$N_4O_2.HCl$. Blättchen, in kaltem Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol. ...$O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Täfelchen, in Wasser und Weingeist löslich, nicht in Aether.

...anidinpropionsäure (Alakreatin) $C_4H_9N_3O_2$ = $NH:C(NH_2).NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Concentrirte wässrige Lösungen von Cyanamid und überschüssigem ... wenig NH_3 versetzt, werden sich selbst überlassen (BAUMANN, *A.* 167, 83; ...KOWSKY, *B.* 6, 550). Kleine prismatische Krystalle. Löslich in 12 Thln. H_2O ... kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht bei 180° in Alakreatinin über. Zerfällt ... mit Baryt in Harnstoff resp. CO_2 und NH_3 und Alanin. Quecksilber... ...irt zu Guanidin (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

...reatinin $C_4H_7N_3O$ = ... H_2O. *Bildung.* Beim Erhitzen von Alakreatin auf ... oder durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (BAUMANN). Krystallisirt aus Wasser ... Prismen, aus Alkohol in kleinen, rhomboëdrischen Krystallen, die wasserfrei ... Wasser viel leichter löslich als Alakreatin; ziemlich leicht löslich in Alkohol. ...$N_3O)_2.ZnCl_2$. Schüppchen; löslich in 23 Thln. Wasser bei 20°; fast gar nicht in ...kohol.

β-Guanidinpropionsäure $NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-A propionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (MULDER, *B.* 8, 1266). — Krystalle. Z erst bei 205—210° in Guanidin und Propionsäure (?). — $C_4H_9N_3O_2.HCl$. Sehr hyg pische Nadeln, die sich oberhalb 140° zersetzen (MULDER, *B.* 9, 1905).

Homokreatin $C_5H_{11}N_3O_2 = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* α-Methylamidopropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (LINDENBERG, *J. p.* [2] 12, 2 Monokline, rhombische Prismen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. - salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln, das Platindoppelsalz in Oktaëdern.

Glykolylmethylguanidin $C_4H_{11}N_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer wä Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin auf 120° (HUPPERT, *B.* 4, 879). Man das Produkt mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei mit H_2S. — Rhombische chen. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. — Verbindet sich mit ga gem HCl zu $C_4H_{11}N_3O_2.HCl$. Diese Verbindung verliert beim Erhitzen im HCl- auf 100° $^1/_2 H_2O$. — $(C_4H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. — $C_4H_{11}N_3O_2$.A Schwer löslich.

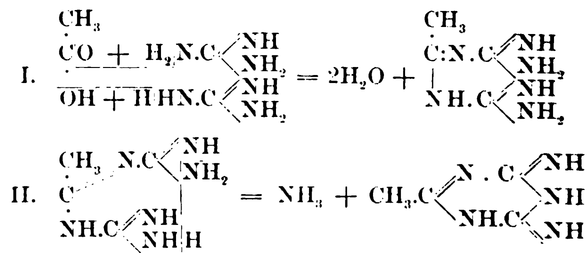
Tauroglykocyamin $C_3H_9N_3SO_3 + H_2O = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.SO_3H$ - *Bildung.* Bei 5—6tägigem Erhitzen von Taurin mit Cyanamid und Wasser a (ENGEL, *B.* 8, 1597). — Krystallisirt aus heifsen Lösungen wasserfrei, bei freiwillige dunsten in Blättchen mit $1H_2O$. Schmelzp.: gegen 260°. 1 Thl. löst sich in 25,(Wasser von 21°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge in CO_2 und Taurin zerlegt. Verbindet sich mit Silber- und Quecksilberoxyd.

Fulmitri- und Tetraguanurat. Siehe S. 288.

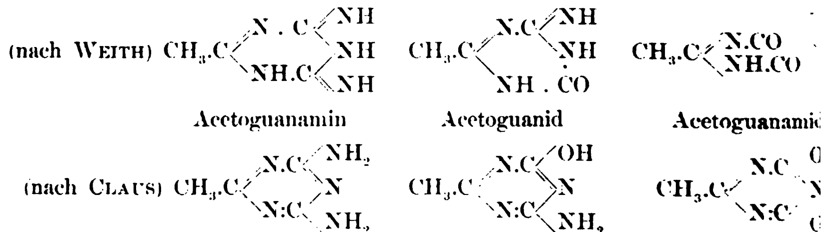
2. Guanamine $C_nH_{2n-1}N_5$.

Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins auf 220—230° tritt eine Zer ein, nach der Gleichung: $3CH_5N_3 + C_nH_{2n}O_2 = CO_2 + 4NH_3 + C_2H_3N_5(C_nH_{2n}$ $3CH_5N_3.C_nH_{2n}O_2 = C_2H_3N_5(C_nH_{2n}) + CO_2 + 2NH_3 + 2(C_nH_{2n}O_2.NH_3)$ (NENCK entstehen Guanamine, krystallisirte einsäurige Basen, wenig löslich in kaltem die beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Guanide $C_nH_{2n-2}N_4O$ (= C_nH $+ H_2O - NH_3$) und beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 auf 150° in Ammoni Guanamide $C_nH_{2n-3}N_3O_2$ zerfallen. ($C_nH_{2n-1}N_5 + 2H_2O = 2NH_3 + C_nH_{2n-}$ Die Guanamide geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Cyanursäure. — Chl auf die Guanamine substituirend ein.

WEITH (*B.* 9, 458) betrachtet die Guanamine als Analoge der Amidine, und i dung (z. B. jene des Acetoguanamins) nach den Gleichungen verlaufend:



2 Mol. Wasser in Gleichung I wirken im Momente des Freiwerdens auf 1 M nidin: $CH_5N_3 + 2H_2O = CO_2 + 3NH_3$. — CLAUS (*B.* 9, 722) giebt diesen Körpern Formeln. Es sind:



1. **Formoguanamin** $C_3H_5N_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ameisensaurem G auf 200° (NENCKI, *B.* 7, 1584). $3(CH_5N_3.CH_2O_2) = C_3H_5N_5 + 4NH_3 + CO_2 + 2CO$ - — Man versetzt die Schmelze mit dem gleichen Volumen kalten Wassers, filtrirt

…e (in Lösung bleibt ameisensaures Guanidin), löst sie in möglichst wenig heifsem und fällt mit concentrirter Oxalsäurelösung. Das oxalsaure Salz wird mit NaOH – Rhombische Nadeln. Reagirt schwach alkalisch. Leicht löslich in heifsem, wenig in Alkohol. Schmilzt über 250° und sublimirt unter theilweiser Ver-…

…N_5.HCl. Rhombische Blättchen, leichter löslich als das Nitrat. $(C_3H_5N_5.HCl)_2.PtCl_4$. …he Säulen. – $C_3H_5N_5.HNO_3$. Rhombische Nadeln oder Prismen. Oxalat (charakte-… $C_3H_5N_5.C_2H_2O_4$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. …slich in heifsem.

…etoguanamin $C_4H_7N_5$. *Bildung.* Trocknes essigsaures Guanidin wird $^1/_4$ Stunde …f 230° erhitzt. Man zieht die Schmelze mit wenig heifsem Wasser aus. Beim Er-…scheidet sich essigsaures Acetoguanamin gallertartig aus. Es wird mit Natronlauge … (NENCKI, *B.* 7, 776). – Blätter des rhombischen Systems. Schmelzp.: 265° (*B.* 7, … Sublimirt zum Theil unverändert. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht …em. Löst sich gut in Alkohol. Reagirt sehr schwach alkalisch.

…N_5.HCl + $2H_2O$. Klinorhombische Tafeln oder Prismen. $(C_4H_7N_5.HCl)_2.PtCl_4$. … krystallinischer Niederschlag; in Wasser leicht löslich. $C_4H_7N_5.HNO_3$. Dicke, klinorhom… Prismen. In Wasser leicht löslich. $(C_4H_7N_5)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen; … sehr leicht löslich. – $C_4H_7N_5.AgNO_3$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser …n rhombischen Tafeln.

…chloracetoguanamin $C_4H_5Cl_2N_5$. *Bildung.* Chlorgas wird in, mit Wasser ange-… Acetoguanamin geleitet (NENCKI, *B.* 9, 237). Körniger Niederschlag. Unlöslich …ser, leicht löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (oder …HNO_3) entweicht Chlor, und aus der Lösung wird durch Alkalien ein isomeres

…chloracetoguanamin von basischen Eigenschaften gefällt. Krystallisirt au… …ter Essigsäure in rhombischen Nadeln. Leicht löslich in Mineralsäuren, krystalli… …t aus diesen Lösungen unverändert aus.

…$H_5Cl_2N_5.HCl)_2.PtCl_4$. $C_4H_5Cl_2N_5.AgNO_3$.

…etoguanid $C_4H_6N_4O$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$ ständigem Kochen von 1 Thl. Aceto-…in mit 2 Thln. KHO und 4 Thln. H_2O entsteht das Kalisalz des Acetoguanids, …n durch Essigsäure zerlegt. Krystallinischer Niederschlag. In Wasser, Alkohol, …ter Essigsäure und NH_3 fast unlöslich, leicht löslich in Alkalien und Minera-…

…$N_4O.NaHO + H_2O$. – $C_4H_6N_4O.KHO + {^3}/_4H_2O$. $C_4H_6N_4O.HCl$. Rhombische Nadeln. …$N_4O.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

…etoguanamid $C_4H_5N_3O_2$. *Bildung.* 1 Thl. Acetoguanamin wird mit 2 Thln. …SO_4 auf 150° erwärmt. Man fällt die erkaltete Lösung mit absolutem Alkohol, … Niederschlag in Wasser und fällt mit Bleizucker. Das Filtrat wird durch H_2S … NENCKI). Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rhombischen Nadeln. Sehr …slich in Wasser, Säuren und Alkalien, wenig löslich in Alkohol. Beim Erwärmen …5 Thl. HNO_3 (spec. Gew. = 1,3) wird Cyanursäure gebildet.

…N_3O_2.HCl. Nadeln. $(C_4H_5N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Drusen aus concentrischen…

…chloracetoguanamidin $C_4H_3Cl_2N_3O_2 = CHCl_2.C(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{NH.CO}NH$ WEITH …; Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Acetoguanamidlösung (NENCKI, …). In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heifsem. Löst sich unzersetzt …r. verdünnter Natronlauge. Zerfällt beim Kochen mit Natron, und auch sch… …ser, unter Abscheidung von Cyanursäure. Zersetzt sich bei 140° vollständig.

…ibromacetoguanamidin $C_4H_4Br_2N_3O_2$. *Bildung.* Aus Brom und wässriger …anamidlösung (NENCKI). Mikroskopische Krystalle, völlig unlöslich in Wasser, … Äther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser rasch in Bromoform und Cyanur-…

…opylenguanamin $C_5H_{11}N_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von buttersaurem Gua-…in auf 250° (NENCKI, *B.* 9, 229). Rechtwinklige Tafeln. Löslich in 53,7 Thl. … bei 14,5° und in 7 Thln. siedendem Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung … NaHO, aber nicht durch NH_3 gefällt. In warmem Alkohol leicht löslich. Ver-…t sich gröfstentheils bei 230° ohne zu schmelzen.

…$H_{11}N_5$.HCl + $1^1/_2H_2O$. Rhombische Säulen und Blättchen. $C_5H_{11}N_5.AgNO_3$.

…opropylenguanamin $C_5H_{11}N_5$. *Bildung.* Durch einstündiges Erwärmen von …ersaurem Guanidin auf 230° (NENCKI, *B.* 9, 231). Spitze Rhomboëder. Löslich…

in 176,7 Thln. Wasser bei 18°, und in 48,6 Thln.) siedendem Wasser. Löslich in 18 Alkohol (90%) bei 17°. Wird aus den Lösungen auch durch NH_3 gefällt.

$C_6H_{11}N_5.HNO_3$. Nadeln. — $C_6H_{11}N_5.AgNO_3$. Prismatische Krystalle.

3. **Butylenguanamin** $C_7H_{13}N_5$. *Bildung.* Bei 1½—2stündigem Erhitzen vo valeriansaurem Guanidin auf 220—230° (BANDROWSKI, *B.* 9, 240). — Glänzende N des rhombischen Systems. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr leicht kohol. Schmelzp.: 172—173°.

$C_7H_{13}N_5.HCl$. Nadeln, äufserst leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{13}N_5.AgNO_3$. Nad Wasser sehr schwer löslich. — $(C_7H_{13}N_5)_2.H_2SO_4$. Kleine Blättchen.

Butylenguanamid $C_7H_{11}N_3O_2$. *Bildung.* Aus Butylenguanamin und conc. (BANDROWSKI). — Wird von HNO_3 zu Cyanursäure oxydirt.

4. **Amylenguanamin** $C_8H_{15}N_5$. *Bildung.* Aus capronsaurem Guanidin bei 220 (BANDROWSKI). — Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schm 177—178°. — $C_8H_{15}N_5.HCl$. Perlmutterglänzende Säulen.

Diguanid $C_2H_7N_5$ s. Cyanamid.

Guanidodikohlensäureester $C_7H_{13}N_3O_4 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3$. *Bildung* Guanidin (in alkoholischer Lösung) und Chlorameisenester (NENCKI, *B.* 7, 1588). $+ 2ClCO_2.C_2H_5 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + 2HCl$. — Kleine Nadeln. Unlöslich in W leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmelzp. 162°. Wird von verd HCl oder H_2SO_4 leicht zersetzt.

Guanolin (Guanidokohlensäureester) $C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_4(CO_2.C$ *Bildung.* Beim Erhitzen von Guanidodikohlensäureester mit alkoholischem N 100° (NENCKI). $CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + NH_3 = C_4H_9N_3O_2 + NH_2.CO_2.C_2H_5$. — rige Krystalle des rhombischen Systems. In Wasser und Alkohol leicht löslich. S bei 100° und wasserfrei bei 114—115°.

$(C_4H_9N_3O_2.2HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_9N_3O_2.HNO_3$. Rhombische Säulen (NENCKI, *J. pr.* [2] 1 $(C_4H_9N_3O_2)H_2SO_4$. Rhomboëdrische Krystalle (charakteristisch).

XVI. Dreisäurige Base $C_nH_{2n+3}N_3$.

Tetrylintriamin $C_4H_{11}N_3$. *Bildung.* Aus Cyanoform mit Zinn und S (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 373). — Flüssig, beginnt bei 150° zu sieden.

$(C_4H_{11}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Kleine Krystalle.

XVII. Triphosphine.

Formylnonäthyltriphosphoniumchlorür $CH.(C_2H_5)_9P_3.Cl_3$.

Bildung. Perchlormethan CCl_4 wirkt sehr heftig auf Triäthylphosphin. das Produkt der Einwirkung in Wasser gelöst, so fällt $PtCl_4$ zunächst $[CH.(C_2H_5)_9$ $3PtCl_4$. Die Mutterlauge liefert Krystalle von $[(CH_2Cl).P(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$ (Ho *J.* 1861, 488). Man hat also wahrscheinlich: 1. $CCl_4 + 4P(C_2H_5)_3 = C(C_2H_5)_{12}P_4$ $C(C_2H_5)_{12}P_4Cl_4 + H_2O = CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3 + (C_2H_5)_3PO + HCl$. — 2. $CCl_4 + 3I$ $= CCl.(C_2H_5)_9P_3.Cl_3$ und $CCl.(C_2H_5)_9P_3.Cl_3 + 2H_2O = CH_2Cl.(C_2H_5)_3P.Cl + 2(C$ $+ 2HCl$. — Das Platindoppelsalz ist blassgelb, in H_2O unlöslich, krystallis heifser Salzsäure in rektangulären Blättchen (*J.* 1859, 377).

Formylnonäthyltriphosphoniumjodür $CH.(C_2H_5)_9P_3.J_3$. *Bildung.* Au form und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1859, 377). — Krystalle, leicht lös Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln mit salzen können andere Salze dargestellt werden, z. B. $[CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3]_2.3PtCl_4$ (s Silberoxyd wirkt jedoch nach der Gleichung ein: $2CH.(C_2H_5)_9P_3J_3 + 3Ag_2O + 3$ $4(C_2H_5)_3PO + 2P(C_2H_5)_3.(CH_3)OH + 6AgJ$.

XVIII. Disulfonsäuren $C_nH_{2n}(SO_3H)_2$.

Die Disulfonsäuren entstehen: 1. beim Kochen der Bromüre $C_nH_{2n}.Br_2$ mit sulfitlösung (STRECKER); 2. bei der Oxydation der Thioglykole oder Alkylenrh $C_nH_{2n}(CNS)_2$ mit Salpetersäure; 3. bei der Einwirkung von SO_3 auf die Sulfosäu Fettsäuren: $CH_2(SO_3H).CO_2H + SO_3 = CH_2(SO_3H)_2 + CO_2$ (daher auch bei der kung von SO_3 auf Säureamide oder Nitrile) (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 1: sind sehr beständige, zweibasische Säuren.

ylendisulfonsäure (Disulfometholsäure, Methionsäure) $CH_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether in kleiner Menge (LIEBIG, A. ... WETHERILL, A. 66, 122; STRECKER, A. 100, 199). — Bei der Oxydation von ... (HUSEMANN, A. 126, 293). Beim Erhitzen von Sulfoessigsäure, Acetamid ... etonitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 133). ...gsäure und SO_3HCl, neben Sulfoessigsäure (BAUMSTARK, A. 140, 82). — Beim ... von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure (STRECKER, A. 118, 290). — Aus ...m. und Kaliumsulfitlösung bei 180° oder aus CH_2J_2 und K_2SO_3 bei 150° ...R, A. 148, 92). — *Darstellung.* Milchsäure oder milchsaures Calcium wird mit ... Schwefelsäure bis zur Entwickelung von SO_2 erhitzt. Man sättigt dann mit $BaCO_3$ ... BUCKTON und HOFMANN erhitzen 2 Vol. Acetamid und 3 Vol. rauchender ...säure ...° zum Entweichen von SO_2. — Sehr zerfließliche Krystallnadeln.

...ze: BUCKTON, HOFMANN; STRECKER. — $(NH_4)_2 \cdot CH_2S_2O_6$. Große, rhombische Krys... löslich in kaltem Wasser (B., H.). — K_2A. Lange Nadeln; löslich in 14 Thln. ... 22 (B., H.). — $BaA + 2H_2O$. Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln. Zersetzt ... — $PbA + 2H_2O$. Große, rhombische Prismen; leicht löslich in Wasser, un... Alkohol. Geht beim Kochen mit $Pb(OH)_2$ in ein krystallisirtes, schwerlösliches basi... ...iger S.). — $CuA + 5H_2O$. Blaue rhombische Säulen (S.). — Ag_2A. Dünne ...löslich in absolutem Alkohol.

...mmethylendisulfonsäure $CHBr(SO_3H)_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz ent... beim Kochen von $CBr(SO_3K)_2 \cdot CHO$ (S. 305) mit Kaliumcarbonat (RATHKE, A. 161, ...). $CBr(SO_3K)_2 \cdot CHO + K_2CO_3 + H_2O = CHBr(SO_3K)_2 + KCHO_2 + KHCO_3$. Man ...irt mit Essigsäure und fällt mit Alkohol. Das Kaliumsalz fällt dann in mikro...n, rhombischen Tafeln nieder.

...romethylendisulfonsäure $CH(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Man erhält das Kalium... beim Digeriren von Chlorpikrin mit concentrirter Kaliumsulfitlösung (RATHKE, A. ...). — $CH(NO_2)(SO_3K)_2$. Mikroskopische Blättchen; in kaltem Wasser sehr schwer ..., leicht in heißem. Verpufft erst bei stärkerem Erhitzen. Giebt mit Bleiessig und ...ser, aber nicht mit $BaCl_2$, Niederschläge. Geht beim Erhitzen mit Kaliumsulfit... auf 180° völlig in $CH(SO_3K)_3$ über (RATHKE, A. 167, 220).

...ylendisulfonsäure (Disulfoätholsäure) $C_2H_4(SO_3H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Propionamid oder -Nitril mit rauchender Schwefel... (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 118); bei der Oxydation von $C_2H_4(CNS)_2$ (BUFF, ...) oder $C_2H_4CS_3$ (HUSEMANN, A. 126, 272) oder $C_2H_4(SH)_2$ (J. 1862, 425) mit ... Salpetersäure. Beim Kochen von $C_2H_4Br_2$ mit Kaliumsulfitlösung (BENDER, ...). — Sehr zerfließliche Krystallmasse; in Alkohol leicht löslich. Verliert bei ... Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 94° (HUSEMANN). — Die neutralen ... meist leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es gelingt nur sehr ...re Salze darzustellen. Beim Schmelzen des Natronsalzes mit Aetzkali ent... ...tylen, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, Z. 1869, 682).

...e: HUSEMANN. — $(NH_4)_2 \cdot C_2H_4S_2O_6$. Monokline Prismen. — $Na_2A + 2\frac{1}{2}H_2O$ ... Oktaeder (HUSEMANN); nach BENDER und GUARESCHI krystallisirt das Salz ... in triklinen Krystallen, die sich nicht sehr leicht in Wasser lösen. — K_2A. Vier... ...kline Prismen. Hält $2H_2O$ und löst sich in 2,04 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). — $KH \cdot C_2H_4S_2O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ist nur beim Verdunsten in der Kälte zu erhalten. ... H_2O. Monokline Prismen. — CaA. Rhombische Täfelchen. — BaA. Krystallisirt ... wasserfrei in feinen monoklinen Prismen. Löst sich in 21,6 Thln. Wasser von ... 7,4 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in kleinen ... Oktaedern; schwerer löslich als das wasserfreie Salz. — $ZnA + 6H_2O$. Mono... — $HgA + 6H_2O$. Monokline, dünne Prismen. — $Hg_2A + H_2O$. Krusten ... H_2O. Blättchen. — $CuA + 4H_2O$. Hellblaue, monokline Prismen. — Ag_2A ... Täfelchen; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_2H_4S_2O_6 \cdot AgHC_2H_4S_2O_6$. Kugelige Aggregate (HUSEMANN).

...rid $C_2H_4(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und 2 Mol. PCl_5 (KOSTER...). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmilzt bei 91° und verkohlt bei ... Gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. Entwickelt beim Kochen mit absolutem ... HCl und SO_2. Giebt beim Erhitzen mit 1 Mol. PCl_5 auf ... Dichloräthylsulfonsäurechlorid $CH_2Cl \cdot CH_2SO_2Cl$ und mit 2 Mol. PCl_5 bei 2... chlorid u. a.

...aylidendisulfonsäure $CH_3 \cdot CH(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von ...el oder Thialdin mit Chamäleonlösung (GUARESCHI, B. 12, 682). — *Darstellung.* ...

Man behandelt 10 g Thialdin mit 35 g Zinkpermanganat und 300 g **Wasser**. — **Stark** ölige Flüssigkeit; sehr löslich in Wasser und Alkohol.

$Na_2.C_2H_4S_2O_6 + H_2O$. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich in 1,56 **Thln. Wa** 17°. — $Mg.\bar{A} + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$ (aus Wasser). **Wird das Salz durch** ausgefällt, so hält es nur $2^1/_2H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich in 8,95 Thln. **Wasser von 1** in 7,65 Thln. Wasser von 22°. — $Cd.\bar{A} + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$.

3. Propylendisulfonsäure (Disulfopropiolsäure) $C_3H_6(SO_3H)_2$.

Bildung. Aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMA 100, 153); aus Buttersäure und SO_3HCl bei 140° (BAUMSTARK, 140, 83).

$Ba.C_3H_6S_2O_6$. Mikroskopische Krystalle (B., H.). — $Pb\bar{A}$. Krystallisirt gut (BAUM

XIX. Disulfinsäure $C_nH_{2n}(SO_2H)_2$.

Amylendisulfinsäure $C_5H_{10}(SO_2H)_2 = C.(C_2H_5)_2(SO_2H)_2$.

Bildung. Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Zinkäthyl auf eine ätherische von (1 Mol.) Trichlormethylsulfonsäurechlorid (ILSE, *A*. 147, 145). $2CCl_3.SO_2Cl + 2Zn = C.C_2H_5)_2.(SO_2)_2Zn + ZnCl_2 + 2C_2H_5Cl + CCl_4$. Der freiwerdende Chlorkohlens legt weitere 2 Mol. $Zn(C_2H_5)_2$. — Das Produkt der Einwirkung zersetzt man mit fällt den gelösten Baryt mit H_2SO_4 und die Salzsäure durch Ag_2CO_3 aus.

Die freie Säure ist ein dicker, nicht flüchtiger Syrup.

$K_2.C_5H_{10}S_2O_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alk $Ba\bar{A} + 2H_2O$. Schuppen; löslich in 6—8 Thln. kaltem und in 3—4 Thln. kochendem In absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Zersetzt sich im trocknen Zustande ! — $Zn\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, sehr s kaltem Alkohol. — $Pb\bar{A}$. Blättchen; schwer löslich in Alkohol.

XX. Trisulfonsäure $C_nH_{2n+2}S_3O_9$.

Methintrisulfonsäure $CH(SO_3H)_3$.

Bildung. Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Kalium mit 6 Thln. der Schwefelsäure auf 100° (THEILKUHL, *A*. 147, 134); aus nitromethylendisulfo Kalium (oder Chlorpikrin) und Kaliumsulfitlösung bei 180° (RATHKE, *A*. 167. Die freie Säure bildet lange Nadeln. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und a Alkohol. Starke Säure.

$K_3.CHS_3O_9 + H_2O$. Kleine Prismen (R.). — $Ca_3(CHS_3O_9)_2 + 12H_2O$. Kurze leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba_3\bar{A}_2 + 9H_2O$. Schwer Blättchen. Krystallisirt unverändert aus verdünnter Salzsäure. — Aus dem Calcium durch Bleizucker ein krystallinisches, schwerlösliches, basisches Bleisalz gefällt.

XXI. Derivate der Selensäure.

Diselenometholsäure $CH_2(SeO_3H)_2$. *Bildung*. Beim Erwärmen von S methylen $CH_2(SeCN)$ mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, *B*. 7, 1281). — 1 ryumsalz ist schwer löslich, das Blei- und Silbersalz unlöslich.

Diselenoätholsäure $C_2H_4(SeO_3H)_2$. *Bildung*. Bei anhaltendem Koch Selencyanäthylen mit starker Salpetersäure (PROSKAUER), — Sehr zerfliefslich. löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig; scheidet leicht Selen ab.

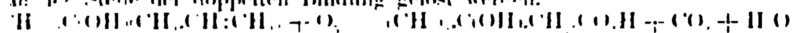
$Ba.C_2H_4Se_2O_6$. Löslich in heifsem Wasser. — Das Blei- und Silbersalz sind i unlöslich.

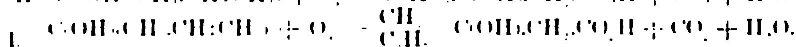
Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

XXII. Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren) C_nH_{2}

Glykole, welche die Gruppe $CH_2.OH$ enthalten, gehen bei der Oxydation in die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ über: $CH_2(OH).CH_2(OH) + O_2 = CH_2(OH).COOH + H_2$ kohlenstoffreichere Säure entsteht, wenn die Haloïdäther der Glykole mit KCy b werden und das gebildete Nitril durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerle $CH_2(OH).CH_2Cl + KCN = CH_2(OH).CH_2.CN + KCl$ und $CH_2(OH).CH_2.CN +$

$H_2C H_2CO_2H + NH_3$. — Die tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ geben bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte Oxysäuren, indem die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung gelöst werden.

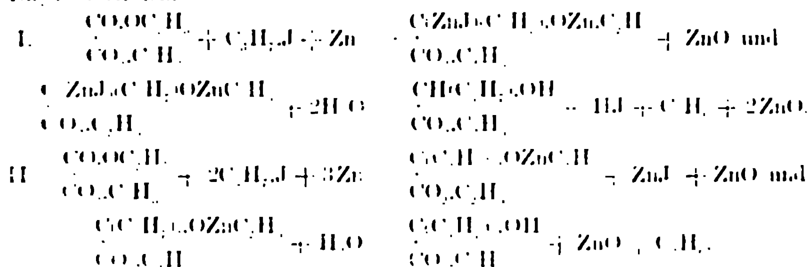




Aus den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen die Oxysäuren: 1. beim Kochen der substituirten Säuren mit Basen (Kali oder Silberoxyd). $CH_2Cl.CO_2H + Ag_2O$ ... $CH_2(OH).CO_2Ag$ ... einfacher durch Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser (THOMSON, A. 200, 7...). ... den Amidosäuren durch Behandeln mit salpetriger Säure. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2$ ... $(OH).CO_2H + N_2 + H_2O$.

... und Aldehyde gehen häufig, beim Behandeln mit Blausäure und Salzsäure, in Säuren über. $(CH_3)_2CO + CN + HCl + 2H_2O$ = $(CH_3)_2C(OH).CO_2H + NH_4Cl$. ... $H_2C H_2.CHO + CNH + HCl + 2H_2O$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl$.

Einbasisch-einatomige Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ nehmen Wasserstoff auf (beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser) und gehen in Oxysäuren über. $CH_3.CO.CO_2H + H_2$ = $CH_3.CH(OH).CO_2H$. Bei der Einwirkung von Zinkalkylen oder (eines Gemisches von Zink und Alkyljodür) auf Oxalsäureäther wird der Sauerstoff in einer Carboxylgruppe durch Alkyle vertreten.



I. $\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5J + Zn$ = $\begin{matrix} C(ZnJ)(C_2H_5)(OZn.C_2H_5) \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + ZnO$ und

$\begin{matrix} C(ZnJ)(C_2H_5)(OZnC_2H_5) \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O$ = $\begin{matrix} CH(C_2H_5)(OH) \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + HJ + C_2H_6 + 2ZnO$.

II. $\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5J + 3Zn$ = $\begin{matrix} C(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5) \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + ZnJ_2 + ZnO$ und

$\begin{matrix} C(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5) \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$ = $\begin{matrix} C(C_2H_5)_2(OH) \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + ZnO + C_2H_6$.

Da in den Oxysäuren der eine Wasserrest an ein Alkoholradikal gebunden ist, so sind dieselben halb Alkohol und halb Säure. Das eine Wasserstoffatom (im Carboxyl) wird durch Metalle vertreten (einbasische Säure), das andere leichter durch ... durch Basen (Alkoholwasserstoff). Die Säuren enthalten zwei verschiedene Wasserstoffatome, man bezeichnet sie als zweiatomige Säuren. Bei dem Eintritt von Alkylen in die Carboxylgruppe entstehen Ester: $CH_2(OH).CO_2.CH_3$ ..., die von Wasser sofort in Alkohole und die Oxysäuren ... zerlegt. Tritt das Alkyl in die Alkoholgruppe ein, so resultiren Aether ($CH_2.OCH_3$...), die sich wie kräftige einbasische Säuren verhalten und nicht durch Wasser, selbst beim Kochen mit Alkalien verseift werden. Von HJ werden sie aber in Oxysäure und Jodür zerlegt.

Sind endlich beide Wasserstoffatome in den 2 Hydroxylen durch Alkyle ersetzt, so erhält man Aetherester, z. B. $CH_2.OCH_3.CO_2.CH_3$, welche sich unzersetzt mit Wasser ... und von Alkalien nicht leicht verseift werden. Es entstehen in letzterem Falle Alkohole und Aethersäuren. $CH_2(OCH_3).CO.CH_3$ + KHO = $CH_3.OH$ + $CH_2.OCH_3$...

Der Wasserrest der Alkoholgruppe unterliegt denselben Umwandlungen wie ... Alkoholen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff wird der Wasserrest durch Wasserstoff ersetzt. I. $CH_2(OH).CO_2H + HJ$ = $CH_2J.CO_2H + H_2O$. II. CH_2J ... + HJ = $CH_3.CO_2H + J_2$. Die Oxysäuren werden dadurch in die Fettsäuren übergeführt.

3. Chromsäuregemisch werden die Oxysäuren oxydirt. Die Oxydation verläuft wie bei den entsprechenden Alkoholen (LJ..., POPOW, ...). $CH_2(OH).CH_2.CH_2$ ... + O_2 = $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O$. $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H + O$ ... $H.CO_2H + H_2O + CO_2$. $(CH_3)_2C(OH).CO_2H + O$ ... $CH_3.CO + H_2O + CO_2$ ... 229. 145) beobachtete bei der Oxydation von α-Oxysäuren ... das Auftreten von Aldehyden. $C_7H_{15}.CH(OH).CO_2H + O$ = $C_7H_{15}.CHO + CO_2 + H_2O$. Bei ... von α-Oxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht ... Propionsäure ... auch Essigsäure (MARKOWNIKOW, A. 1...).

Eine charakteristische Eigenschaft der Oxysäuren ist, dass sie ... Wasser verlieren ... Körper $C_nH_{2n-2}O_2$ (Anhydride oder ...). Zuweilen ist diese Anhydridbildung so leicht, dass die freien Säuren gar nicht existiren, sondern aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und ... zerfallen. Diese Anhydride sind Laktone genannt worden. So ... durch Kochen ...

substituirten Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ mit Wasser: $C_5H_9BrO_2 = C_5H_8O_2 + HBr$ — und durch
Abspaltung von CO_2 (durch trockne Destillation) aus Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$: $C_7H_{10}O_4$ =
$CO_2 + C_6H_{10}O_2$.

Das Anfangsglied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$ ist die Kohlensäure. Dieselbe weicht
in mancher Hinsicht von den höheren Homologen ab. Sie ist eine echte zweibasische
Säure. Das Verhalten ihres Chlorides $CO.Cl_2$ stimmt aber ganz mit dem der Homo-
logen überein. (Die Kohlensäure-Derivate sind später, im Zusammenhange mit den Cyan-
verbindungen, abgehandelt.)

1. Glykolsäure $C_2H_4O_3$.

Vorkommen. In den unreifen Weintrauben (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 639); in d
Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea) (GORUP, *A.* 161, 229). — *Bildung*
Bei der Oxydation von Weingeist mit Salpetersäure (DEBUS, 100, 1), daher auch in d
Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers (CLOËZ, *A.* 84, 282). Beim E
hitzen von Kupferacetat mit $2^1/_2$ Thln. H_2O auf 200° entstehen Glykolsäure, Cu_2O u
etwas CO_2 (CAZENEUVE, *J.* 1879, 602). Bei der Oxydation von Inulin durch HN
(KILIANI, *A.* 205, 168), oder von Glukose und Levulose durch Ag_2O (KILIANI). Be
Kochen von Chloressigsäure mit Kali oder Silberoxyd (HOFFMANN, KEKULÉ, *A.* 105, 286). A
Glycin und salpetriger Säure oder beim Kochen von Benzoylglykolsäure mit verd. H_2S
(SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 34). Bei der Oxydation von Glykol (WÜRTZ, *A.* 103, 3
Beim Reduciren von Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure (SCHULZE, *J.* 1862, 2
oder auch bei 8tägigem Erwärmen einer wässrigen Oxalsäurelösung mit Zink (CROMMYD
Bl. 27, 3). Beim Erhitzen von Tartronsäure $C_3H_4O_5$ auf 180° (DESSAIGNES, *A.* 89, 341). A
Acetylentetrachlorid und alkoholischem Kali bei 100° (BERTHELOT, *Z.* 1869, 683) C_2H_2
$+ 5KHO = C_2H_3KO_3 + 4KCl + 2H_2O$. Aus Dichlorvinyläthyläther C_2HC
OC_2H_5 mit Wasser bei 130° (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 114). — *Darstellu*
Aus Alkohol. Man mischt in einem Cylinder 500 g Alkohol (90 %) und 440 g Salpetersä
(spec. Gew. = 1,33) und bringt denselben in Wasser von 20°. Ist die Gasentwicklung been
so verdampft man die Flüssigkeit in kleinen Portionen auf dem Wasserbade, löst den zur
bleibenden Syrup in viel Wasser und kocht mit Kalkmilch (DRECHSEL, *A.* 127, 150). —
Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers lässt man einige Zeit bei
stehen, fällt das gelöste Quecksilber und kocht das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk (FA
BERG, *J. pr.* [2] 7, 331). — Aus Chloressigsäure. Man kocht anhaltend 1 Thl. Chlore
säure mit 24 Thln Wasser am Kühler und verdunstet im Wasserbade (THOMSON, *A.* 200,
— Die freie Glykolsäure gewinnt man durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2SO_4 und A
schütteln der eingedickten Lösung mit alkoholfreiem Aether. — Aus Zucker. Man k
1 Thl. Rohrzucker mit 20 Thln. 2prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden lang am Kühler,
fernt die Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und fügt das Filtrat zur feuchten Mischung von 2 T
$CaCO_3$ und dem aus 10 Thln. $AgNO_3$ bereiteten Silberoxyd hinzu. Man erwärmt auf 50
lange noch CO_2 entweicht, filtrirt und dampft die Lösung des Calciumglykolates ein. Lev
giebt, bei gleicher Behandlung, viel mehr Glykolsäure als Glukose (KILIANI, *A.* 205, 183).
Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Aether in Blättern. Aus einer syrupförmigen Lö
krystallisirten einmal große, sodaähnliche, monokline Krystalle (GROTH, *A.* 200, 77).
sich in völlig reinem Zustande unverändert an der Luft, zerfließt aber bei Gegenwart
Beimengungen. Schmelzp.: 80°. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich
den Wasserdämpfen (HEINTZ, *J.* 1859, 362), nach FITTIG nur spurenweise. Geht durch
wärmen auf 100° oder beim Behandeln mit SO_3 in der Kälte in ein Anhydrid C_4H
über. Beim Erhitzen auf 240° entstehen Glykolid $C_2H_2O_2$ und wenig Trioxymet
(HEINTZ, *J.* 1861, 444). Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Glykolsäure zu Oxal

Salze: SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 437. — $NH_4C_2H_3O_3.C_2H_4O_3$. Feine Nadeln,
löslich in Wasser und kochendem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1861, 446). — $Na.C_2H_3O_3$ +
Kleine Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombisch-prismati
Krystallen mit $^1/_2H_2O$ (HEINTZ, *J.* 1861, 443). — $Mg(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Sehr feine mi
skopische Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich in 12,6 Thln. Wasser von 18° (S.)
$Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, verliert über Schwefelsäure $1H_2O$; 1 Thl. wasserfreies Salz
sich in 82 Thln. Wasser bei 10° (DEBUS, *A.* 166, 117) und in 19 Thln. Wasser bei
(FAHLBERG). Nach DEBUS enthält das Salz $4^1/_2H_2O$, nach CROMMYDIS $5H_2O$; doch geht
der Luft rasch in das Salz mit $4H_2O$ über. Krystallisirt aus stark eingeengten und
sättigten Lösungen mit $3H_2O$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 228). Es löst sich nicht in Alkohol.
$Cl.Ca.(C_2H_3O_3) + 3H_2O$. Oktaëdrische Krystalle (JAZUKOWITSCH, *J.* 1864, 359). Hält 1
(BÖTTINGER, *A.* 198, 210). — $Sr(C_2H_3O_3)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich
29,9 Thln. Wasser bei 19°, unlöslich in Alkohol (S.). — Das Baryumsalz löst sich
7,9 Thln. Wasser (SCHULZE). — $Zn(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, löslich in 34 Thln. Wa
bei 15° (DRECHSEL; HEINTZ, *J.* 1859, 362), unlöslich in Alkohol. — $ClHg.C_2H_3O_3$. En

rchen von Chloressigsäure mit HgO (S.). Prismatische Krystalle, schwer löslich in Wasser. — $Tl.C_2H_3O_3$. Lange Nadeln (FAHLBERG). — $Pb(C_2H_3O_3)_2$. Monokline Krystlich in 31—33 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL). — Basisches Salz $Pb(C_2H_3O_3)_2$. $r\ C_2H_2O_3.Pb + \frac{1}{2}H_2O$ (?). Das neutrale Salz zerfällt, in Berührung mit Wasser in Salz und freie Säure. Aus der Lösung des Kalksalzes wird daher durch Bleizucker ch leichter durch Bleiessig) basisches Salz gefällt (SCHULZE; FAHLBERG). Krystalli-Niederschlag, löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser. — $Cu(C_2H_3O_3)_2$. Blaue Krystalle, n 134 Thln. kaltem Wasser (HEINTZ, *J.* 1861, 439; FAHLBERG). — $AgC_2H_3O_3$ + Monokline Blättchen (NAUMANN, *A.* 129, 278). Krystallisirt wasserfrei (SCHREIBER). löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Unlöslich in Al-KEKULÉ, *A.* 105, 291).

thylester $CH_3.C_2H_3O_3$. Siedep.: 151,2° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1868 — 1,1677 bei 18°, = 1,1332 bei 51°, = 1,1017 bei 81° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

thylester $C_2H_5.C_2H_3O_3$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureester und glykolsaurem bei 150° (HEINTZ, *J.* 1864, 446); aus Chloressigester, Natriumacetat und Al-i 170° (HEINTZ, *A.* 123, 326); aus Glykolid und absolutem Alkohol bei 200° S, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). *Darstellung.* Trocknes Natriumglykolat wird mit Chloressigsäureäthylester und absolutem Alkohol auf 160° erhitzt (SCHREINER, *A.* 197, 5). ep.: 160° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1078 bei 0°, = 1,0826 bei 23°, 4 bei 46°, = 1,0180 bei 82° (SCHREINER). Verbindet sich mit Chlorcalcium. — l, entsteht, in der Kälte, Chloressigester (HENRY, *B.* 3, 705). Wirkt aber übers PCl_5 bei 150° ein, so erhält man Chloracetylchlorid $CH_2Cl.COCl$ und C_2H_5Cl ERG).

opylester $C_3H_7.C_2H_3O_3$. Siedep.: 170,5 (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0640 — 1,0621 bei 18°, = 1,0234 bei 53°, = 0,9896 bei 88° (SCHREINER).

ykolsäurechlorid $CH_2(OH).COCl$. *Bildung.* Aus Glykolsäure (aber nicht aus Leimsalz) und PCl_5 (FAHLBERG). — Nicht flüchtig. Giebt mit PCl_5 bei 120° tylchlorid.

hydrid $C_4H_6O_5$ = $O\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CO.CH_2(OH)\end{cases}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von äure auf dem Wasserbade (DRECHSEL). *Darstellung.* Glykolsäure wird bei ger Temperatur den Dämpfen von SO_3 ausgesetzt (FAHLBERG, *J. pr.* 2, 7, 336). — unlöslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser. Kochendes Wasser löst unter von Glykolsäure. Schmelz.: 128—130°. Geht beim Erhitzen in Glykolid über.

ykolid $C_2H_2O_2$ = $\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>\!O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tartronsäure auf 180° GNES, *A.* 89, 339), von Glykolsäure auf 250—280° (HEINTZ, *J.* 1859, 362), von a chloressigsaurem Kalium auf 110—120° (KEKULÉ, *A.* 105, 288). *Darstellung.* reitet chloressigsaures Natrium (aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat) und trocknet erst bei 100° und dann 2 Tage lang bei 150° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 102). — in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in heifsem. Schmelzp.: 220°. Geht beim Erwärmen mit NH_3 in Glykolsäureamid über. Anhaltend mit gekocht, entsteht Glykolsäure.

ykolsäureamid $CH_2(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem tarrem Ammoniak (DESSAIGNES); beim Erwärmen von Glykolid mit NH_3; aus Glyester und wässerigem Ammoniak (HEINTZ, *J.* 1861, 446). Krystalle; leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Schmelzp.: 120°. Verbindet sich nicht mit Basen; n $Cu(HO)_2$ (Unterschied vom isomeren Glycin). Zerfällt beim Erwärmen mit Al-mit HCl oder HNO_3 schon in der Kälte) in NH_4 und Glykolsäure. Verhalten: , *A.* 123, 315.

ykoläthylamid $CH_2(OH).CO.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Aus Chloressigester und em Aethylamin in der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 29). Syrup. Siedep.: 250°. ich mit Wasser und Alkohol. Löslich in Aether. Zerfällt mit Alkalien, schon Kälte, in Aethylamin und Glykolsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Bildet mit Salzsäure eine syrupartige Verbindung, die bei 100° nicht zersetzt

ykolimid $\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>\!NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycin im Salzsäurestrome. stallinisch.

lehyd $CH_2(OH).COH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichloräther mit Wasser oder aus β-$CH_2(OH).CH\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}$ (S. 138) und concentrirter Schwefelsäure (ABEL-

JANZ, *A.* 164, 213 und 223). — Syrup; löslich in Aether. Geht durch Ag_2O, oder l Stehen an der Luft, in Glykolsäure über.

Glykolacetal $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH).CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Bromacetal alkoholischer Kalilauge bei 160—180° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig; Siedep.: Wird durch conc. H_2SO_4 oder gasförmige Salzsäure schon bei gewöhnlicher Tempe völlig zersetzt. Mit Eisessig entsteht bei 120° Glykolsäurealdehyd (?).

Methylglykolsäure $CH_2(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und (2 Natriummethylat $CH_3.ONa$ (HEINTZ, *J.* 1859, 358). — Man filtrirt vom NaCl ab verdampft die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit $ZnSO_4$ zur Trockne. Aus Rückstande zieht Alkohol methylglykolsaures Zink aus, das man durch H_2S zerle Flüssig; Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,180°. Mit Wasser mischbar. Wird beim K mit alkoholischem Natron nicht gespalten.

$Na.C_3H_5O_3$. Zerfliefslich. — $K\bar{A} + 4H_2O$. Grofse Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — Unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spitze Rhombenoktaëder. 100 Thle. H_2O lösen bei 27,4 Thle. des wasserhaltigen Salzes. Löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Löslich in Wasser u absolutem Alkohol. — $CuA_2 + 2H_2O$. Grünlichblaue, schiefe rhombische Prismen. — Nadeln.

Ester: SCHREINER, *A.* 197, 81. Die Ester sind mit Wasserdämpfen unz flüchtig. Von Alkalien werden sie nicht sehr leicht verseift.

Methylester $CH_3.C_3H_5O_3$. Siedep.: 134,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = bei 0°, = 1,0562 bei 25°, = 1,0202 bei 54°, = 0,9867 bei 82°.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_5O_3$. Siedep.: 138,6° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 1,0428 bei 26°, = 1,0061 bei 58°, = 0,9677 bei 90°.

Propylester $C_3H_7.C_3H_5O_3$. Siedep.: 147° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 1,0262 bei 23°, = 0,9841 bei 55°, = 0,9596 bei 81°.

Aethylglykolsäure $CH_2(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure, Na alkoholat und absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1860, 314); aus unsymmetrischem Tetr äthan $C_2H_2Cl_4$ und überschüssigem Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 317). $CH_2Cl.CCl_3 + 3C_2H_5.ONa = CH_2(OC_2H_5).CO_2Na + NaCl + 2C_2H_5Cl$. — U freie Säure darzustellen, verdampft man das Natronsalz mit der äquivalenten $CuSO_4$, zieht aus dem trocknen Rückstande durch Alkohol das äthylglykolsaure l aus und zerlegt es durch H_2S. — Flüssig; Siedep.: 206—207° (HENRY, *B.* 2. Zersetzt sich etwas bei der Destillation unter Abscheidung von Trioxymethylen. Z bei anhaltendem Kochen in Glykolsäure und Aethylglykolsäureäthylester. Wird Jodphosphor und Wasser in $C_2H_5.J$ und Glykolsäure gespalten (HEINTZ, *J.* 1861,

$Ca(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110 (HEINTZ, *A.* 129, 41). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Krystallisirbar. Sehr leicht löslich in Wasser. in absolutem Alkohol. — Das Zinksalz ist amorph (HEINTZ, *J.* 1859, 360). — $Cu(C_4H_7O_3)_2 +$ Blaue, schief-rhombische Prismen. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 12,34 Thle. wasserfrei 14,22 Thle. krystallisirtes Salz. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) lösen bei 13,5° 1,3 des wasserhaltigen oder 1,53 Thl. des wasserfreien Salzes (HEINTZ, *J.* 1860, 314).

Methylester $CH_3.C_4H_7O_3$. Siedep.: 142° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 0,9854 bei 26°, = 0,9511 bei 55°, = 0,9231 bei 82° (SCHREINER, *A.* 19

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_3$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz, Jodäthyl und lutem Alkohol bei 100° (HEINTZ, *A.* 129, 40); aus Chloressigester und (2 Mol.) Na alkoholat (HENRY, *B.* 4, 706). — Siedep.: 158,4° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 0,9766 bei 20°, = 0,9445 bei 50°, = 0,9068 bei 85° (SCHREINER). — P P_2O_5 wirken langsam und völlig zersetzend ein. — Löst man Natrium in dem Est erhitzt das Produkt mit Jodäthyl auf 100°, so entstehen: 1) $C_{10}H_{18}O_5$ (?); Siede bis 255°; spec. Gew. = 1,01 bei 19°. — 2) $C_{12}H_{22}O_5$ (?); Siedep.: 270° (GEUTHER, W RODER, *Z.* 1867, 708). — Siehe Acetoxylglykolsäure $C_4H_6O_5$.

Propylester $C_3H_7.C_4H_7O_3$. Siedep.: 166° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 0,9624 bei 25°, = 0,9307 bei 55°, = 0,8978 bei 86° (SCHREINER).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_4H_7O_3$. Siedep.: 180—190° (SIEMENS, *J.* 1861, 452).

Chlorid $CH_2(OC_2H_5).COCl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_3 (HENRY 276). Flüssig; Siedep.: 127—128°; spec. Gew. = 1,145 bei 1°.

Amid $CH_2(OC_2H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Ammo der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 42). — Prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in W leicht in Alkohol und auch in Aether. Schmilzt unter 100°. Siedep.: 225° (N TCHERNIAK, *Bl.* 30, 108). Zerfällt mit Salzsäure, schon in der Kälte, in NH_4(Aethylglykolsäure. Ebenso wirkt Baryt.

1 $CH_2(OC_2H_5).CN$. *Bildung*. Aus dem Amid und P_2O_5 (HENRY, *B.* 6, 260). – h riechende Flüssigkeit. Siedep.: 134—135° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,918 0,9093 bei 20° (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). Wenig löslich in Wasser. Alkohol und Aether. Bildet mit gasförmigem HBr eine in Aether unlösliche, te Verbindung, welche durch Wasser sofort gespalten wird.

ylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung*. Aus Dichlor- überschüssigem Natriumalkoholat bei 150° (LIEBEN, *A.* 146, 196); aus Brom- l concentrirtem Natriumalkoholat bei 160° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig; 68° (L.), 164° (P.); spec. Gew. = 0,8924 bei 21°. Wird durch starke Säuren tört. — Mit HJ (spec. Gew. = 1,7) entsteht bei 100—130° Jodäthyl, Weingeist ; (L.).

ylglykolsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_2(OC_3H_7).CO_2H$.
r: SCHREINER, *A.* 197, 21.

ylester $CH_3.C_5H_9O_3$. Siedep.: 178,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9850 0,9811 bei 4°, = 0,9380 bei 45°, = 0,9018 bei 80°.

ylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. Siedep.: 184,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9760 0,9721 bei 4°, = 0,9230 bei 54°, = 0,8861 bei 90°.

ylester $C_3H_7.C_5H_9O_3$. Siedep.: 192° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9778 0,9567 bei 22°, = 0,9195 bei 50°, = 0,8727 bei 85°.

aylglykolsäure $C_7H_{14}O_3 = CH_2(OC_5H_{11}).CO_2H$. *Bildung*. Aus Chloressig- Natriumisoamylat (HEINTZ, *J.* 1859, 360; SIEMENS, *J.* 1861, 449). - Flüssig; 35°; spec. Gew. = 1,003. In Wasser wenig löslich.
: SIEMENS. — $Na.C_7H_{13}O_3 + 2H_2O$. Schmelzp.: 190—200°. — K.Ā + H_2O. Schief- Prismen. Schmelzp.: 200—210°. — Das Baryumsalz krystallisirt nicht (H.); - alz krystallisirt nicht und löst sich schwer in Wasser (H.). — Hg.Ā₂. Weifses Pul- .Ā₂. Blaugrüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. 110°. — Ag.Ā. Feine Nadeln, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. nter Zersetzung bei 110°.

ylester $C_2H_5.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: 212°.

terglykolsäureester $CH_2(NO_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung*. Aus Glykolsäureester tersehwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 28, 424). — Flüssig; Siedep.: 180—182° n; spec. Gew. = 1,2112 bei 15°. Explodirt heftig in höherer Temperatur.

ylglykolsäureester $CH_2(C_2H_3O_2).CO_2C_2H_5$. *Bildung*. Aus Chloressigester dem Natriumacetat bei 170° (HEINTZ, *A.* 123, 325) oder aus Monobromessig- alkoholischem Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 370). — Flüssig; Siedep.: 179°; spec. ,0993 bei 17°. Löslich in viel Wasser. — Zerfällt mit wenig Aetzkalk, in der Alkohol und acetylglykolsaures Calcium $[CH_2(C_2H_3O_2).CO_2]_2Ca + 2H_2O$. amatische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. h beim Kochen mit Aetzkalk in essigsaures und glykolsaures Salz. Das ent- Baryumsalz ist gummiartig.

lglykolsäureester giebt mit NH_3 Glykolamid und Acetamid. — Beim Destilliren m Kali zerfällt er in Essigäther und Glykolsäure; mit HBr entstehen C_2H_5Br. und Bromessigsäure (GAL).

rglykolsäureester $CH_2(C_4H_7O_2).CO_2C_2H_5$. *Bildung*. Aus Bromessigsäure- alkoholischem Kaliumbutyrat bei 100° (GAL, *A.* 142, 372). — Siedep.: 205 bis fällt beim Destilliren über festem Kali in Buttersäureester und Kaliumglykolat.

indung der Glykolsäure mit Chloral. Glykolsäuretrichloräthyliden-

$$I_3Cl_3O_3 = \begin{matrix} CH_2.O \\ \vdots \\ CO.O \end{matrix} \rangle CH.CCl_3.$$ *Bildung*. Aus Glykolsäure und Chloral bei 120

WALLACH, *A.* 193, 35). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. z unzersetzt flüchtig.

titutionsprodukte der Glykolsäure. Bromglykolsäure siehe dibrom- Silber.

glykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$. *Bildung*. Aus Sulfochloressigsäurechlorid $\binom{O_2Cl}{Cl}$ mit Zinn und Salzsäure (SIEMENS, *B.* 6, 659). Beim Eintragen von Chlor- in eine concentrirte Lösung von (2 Mol.) KHS (CLAESSON, *A.* 187, 113); gleich- teht viel thiodiglykolsaures Salz, weil das Thioglykolat mit dem Chloracetat in ritt. $CH_2Cl.CO_2H + 2KHS = CH_2(SH).CO_2K + H_2S + KCl$ und $CH_2(SH).CO_2K$ $O_2K = S(CH_2.CO_2K)_2 + KCl$. Trägt man daher umgekehrt KHS in Chlor-

essigsäure ein, so wird natürlich noch mehr Thiodiglykolat gebildet. — Man conce die Lösung stark im Wasserbade, filtrirt das KCl ab und fällt die Beimengungen viel starkem Alkohol. — Thioglykolsäure entsteht ferner, neben Thiodiglykolsäure, Behandeln von Glyoxylsäure mit H_2S, in Gegenwart von Ag_2O (BÖTTINGER, *A.* 198, beim Kochen von Thiohydantoïn mit Barytwasser: $NH:CS\langle^{CH_2}_{NH.CO}$ + $H_2O = CH_2$ CO_2H + $CN.NH_2$ (ANDREASCH, *B.* 12, 1385).

Die freie Säure ist ein mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, da bei raschem Erhitzen zersetzt. Zweibasische Säure. Die sauren Salze der Al oder Erden enthalten das Metall in der CO_2H-Gruppe, jene der schweren Meta SH-Rest. — Versetzt man die Lösung der Säure (oder die angesäuerte Lösung Salzes) mit einem Tropfen Eisenchlorid (0,1% Eisen enthaltend) und dann mit N zu alkalischer Reaktion, so entsteht eine dunkelrothe, ins Violette ziehende Färbu beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird (Reakti Thioglykolsäure; sehr empfindliche Reaktion auf Eisen). Thiodiglykolsäure zeigt Reaktion nicht (ANDREASCH).

Salze: CLAESSON. — $CH_2(SH).CO_2K + H_2O$. Kleine Nadeln, krystallisirt aus . wasserfrei. — $(CH_2[SH].CO_2)_2Ba$. Gummiähnlich, in Alkohol unlöslich. — $CH_2\langle^{S}_{CO_2}\rangle Ba$ (charakteristisch). *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit NH_3 und $BaCl_2$; aus der Sä $Ba(OH)_2$. — In kaltem Wasser fast unlöslich. Wird durch CO_2 in $BaCO_3$ und $(CH_2[SH].$ zerlegt. — $Cd.C_2H_2SO_2$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Hg.(S.CH_2.CO_2H)_2$. *stellung.* Aus dem Kaliumsalz und $HgCl_2$. Lange Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasse löslich in siedendem Wasser oder Alkohol (CL.; A.). Verbindet sich direkt mit Basen mit Alkalien. — $Hg.(S.CH_2.CO_2)_2.Ba + Hg(S.CH_2.CO_2H)_2$. Mikroskopische Krystalle. aus dem Quecksilbersalz und $BaCl_2$. — Ebenso $Hg_3(S.CH_2.CO_2)_6H_2.Al$, $Hg_2.(S.CH_2.CO_2)$ $Hg(S.CH_2.CO_2)_2.Pb$. — $Hg.(S.CH_2.CO_2)_2.Hg$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — Pb.C Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Unlöslich in verdünnte säure. — $Bi(S.CH_2.CO_2H)_3$. Gelber Niederschlag. Schmilzt bei 30—35°. — $Cu_2(SCH_2$ Weifser Niederschlag, löslich in Säuren und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung fäl ein graues, amorphes Salz $Cu_2.(C_2H_2SO_2)_2Ba$. — $Ag.(S.CH_2.CO_2)Ag$. Entsteht als weifser, a Niederschlag aus Thioglykolsäure oder ihrem Kaliumsalz und $AgNO_3$. — $Ag.SCH_2.C$ + $AgNO_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Senfölessigsäure mit überschüssigem $AgNO_3$. — feine Nadeln, im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich (CLAESSON, *B.* 10, 1354). $(SCH_2.CO_2Ag)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen von $Hg(SCH_2.CO_2H)_2$ mit $AgNO_3$. Weifs,

Aethylester $CH_2(SH).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Thiogly mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen H_2SO_4. — Höchst widerlich riechend in Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt bei a dem Kochen in H_2S und Thiodiglykolsäureester $S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$ (CLAESSON). mit Natriumalkoholat einen amorphen Niederschlag $CH_2(SNa).CO_2.C_2H_5$ (?), welche C_2H_5J in Aethylthioglykolsäureester übergeht. — Eine alkoholische Lösung de giebt mit (alkoholischem) Sublimat einen Niederschlag $ClHgS.CH_2.CO_2C_2H_5$, schwer in kochendem Alkohol löst und daraus in platten Nadeln krystallisirt. Der schlag löst sich leicht in einer warmen alkoholischen Lösung von Thioglykolsä und giebt dann dünne, zolllange Krystalle von $Hg.(S.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$, die sich in dem Alkohol in jedem Verhältniss lösen. Schmelzp.: 56,5° (WISLICENUS, *A.* 146,

Nach HEINTZ, (*A.* 136, 241) entsteht Thioglykolsäureester beim Destilliren v danessigsäureester mit P_2O_5. Derselbe riecht ätherisch, siedet bei 156—158°, l etwas in Wasser und zerfällt beim Kochen mit Baryt im Alkohol und thioglyk Baryum $[CH_2(SH).CO_2]_2Ba$.

Amid $CH_2(SH).CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiodiglykolsäureami Einleiten von H_2S in eine concentrirte alkoholische, mit etwas conc. NH_3 versetzte von Chloracetamid. Bleibt hierbei im Alkohol gelöst (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — büschelförmig vereinigte Prismen.

Methylthioglykolsäureester $(SCH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Entsteht bei der Ein von Methylsulfid auf Jodessigsäureäthylester. $(CH_3)_2S + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = (SC$ $CO_2.C_2H_5 + CH_3J$ (LETTS, COLLIE, *J.* 1878, 685).

Aethylthioglykolsäure $CH_2(SC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen holischen Lösungen von Chloressigester und Natriummercaptid entsteht der E Aethylthioglykolsäure. Derselbe wird durch Baryt im zugeschmolzenen Rohr (CLAESSON, *Bl.* 23, 444).

Die freie Säure ist ölig, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich l

...asser. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Die Salze lösen ... sehr leicht in Wasser und Alkohol.

$K.CH_2(SC_2H_5).CO_2$. Zerfliefsliche Krystallkrusten. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. — ...$\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. ... leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen; Schmelzp.: 85°. — ...$\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine violettrothe Prismen; Schmelzp.: 90°. — $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. ... rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90°. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $CH_2(S.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Oel; Siedep.: 187—189°. Spec. Gew. = 1,0469 ...4°. — Beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 120° erhält man das krystallisirte Jodür $J.S(C_2H_5)_2$. ...$CO_2.C_2H_5$. Es giebt mit Ag_2O ein alkalisch reagirendes Produkt.

Amid $CH_2.(SC_2H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und NH_3. — Lange, ... Prismen. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isoamylthioglykolsäure $CH_2(S.C_5H_{11}).CO_2H$ (CLAESSON, *Bl.* 23, 446). Oel.

Der Aethylester $CH_2(S.C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$ siedet bei 230°; spec. Gew. = 0,9797 bei ... Oelig.

Nitrosothioglykolsäure $C_2H_3NO_3S = (SH)CH(NO).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen ... Nitrosothiohydantoïn mit überschüssigem Barytwasser. $CS\begin{matrix}\diagup NH.CH(NO)\\ \diagdown NH.CO\end{matrix} + H_2O$ ... $(SH)CH(NO).CO_2H + CN.NH_2$ (MALY, ANDREASCH, *B.* 13, 601). — *Darstellung.* ... kocht 10—15 Minuten lang 1 Thl. Nitrosothiohydantoïn mit 6 Thln. krystallisirtem Baryt... und 40—80 Thln. Wasser. Der hierbei entstehende Niederschlag von basisch-nitrosothio...saurem Baryum ist in Wasser sehr schwer löslich, in Barytwasser unlöslich. Er wird bei ... salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit NH_3 nicht völlig neutralisirt. ...scheidet sich dann das Salz $Ba.C_2HNO_3S$ aus.

Die freie Säure bildet undeutliche Krystalle. Sie löst sich äufserst leicht in Aether ... verpufft beim Erhitzen. Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung der freien Säure eine ... Färbung, in Lösungen der Salze eine dunkelviolette Färbung (empfindliche Reaktion). ...sothioglykolsäure ist sehr unbeständig: sie zersetzt sich in wässriger Lösung, nach ...ndigem Stehen, völlig in CO_2 und Rhodanwasserstoff. $C_2H_3NO_3S = CO_2 + CNHS$ ...O. Die gleiche Zerlegung erleidet das Baryumsalz bei 120—140°.

$Ba.CHNO_3S + H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in ..., unlöslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein voluminöser, gelblichweifser Niederschlag, ...ich in Essigsäure und in kochendem Wasser.

Aethylsulfonessigsäure $C_4H_8SO_4 = (C_2H_5)SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus äthyl...glykolsaurem Baryum und $KMnO_4$ (CLAESSON, *Bl.* 23, 447). Man versetzt die ... mit $ZnSO_4$, verdampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstande das Zinksalz ... Aether aus. Durch Behandeln mit H_2S erhält man daraus die freie Säure als ... Syrup. Die Salze lösen sich leicht in Wasser.

$KC_4H_7SO_4$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite, ...che Tafeln.

Der Aethylester $(C_2H_5).SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und äthyl...saurem Natrium (CLAESSON, *J. p.* [2] 15, 223). Nicht unzersetzt flüchtiges Oel.

Diglykolsäure $C_4H_6O_5 + H_2O = O\begin{matrix}\diagup CH_2.CO_2H\\ \diagdown CH_2.CO_2H\end{matrix} + H_2O$. *Bildung.* Bei der ...ation von Diäthylenalkohol (oder Triäthylenalkohol) mit Platinschwarz oder Salpeter... (WURTZ, *Bl.* 1860, 194). — Beim Kochen von Chloressigsäure mit Aetzkalk ...TZ, *J.* 1861, 440), oder mit $Ba(HO)_2$, $Sr(HO)_2$, $Li(OH)$ (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, ... — Beim Kochen von Chloressigsäure mit Wasser und unlöslichen, zweisäurigen ... (MgO, PbO) entstehen Glykolsäure und Diglykolsäure, mit $Sn(OH)_2$, $Al(HO)_3$ und ... nur Glykolsäure (SCHREIBER). — Beim Erhitzen von Glykolsäure auf 200—240° ... sehr wenig Diglykolsäure (HEINTZ). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Chlor...säure mit 3 Thln. $CaCl_2$, 10 Thln. H_2O und überschüssigem Kalk 10 Stunden lang, filtrirt, ... den gelösten Kalk mit CO_2 und verdunstet zum Syrup. Durch den Zusatz von 3 Vol. ...l zum Rückstande werden glykolsaures und diglykolsaures Calcium gefällt. Beim Um...llisiren des Niederschlages aus heifsem Wasser krystallisirt zunächst diglykolsaures Salz ...TZ, *A.* 144, 91). — Man kocht Chloressigsäure 12 Stunden lang mit Wasser und über...igem $Li(HO)$ (vielleicht ist Li_2CO_3 dazu verwendbar). Man fällt die eingedickte Lösung ...$(NO_3)_2$, und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (SCHREIBER).

Die freie Säure (aus dem Bleisalz mit H_2S gewonnen) bildet rhombische Prismen. ...Schmelzp.: 148°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Destilliren zum ... in Glykolsäure, Trioxymethylen, CO, CO_2 (HEINTZ, *A.* 128, 129). Beim Erhitzen

mit rauchender HCl auf 120° entsteht Glykolsäure; beim Erhitzen mit HJ zunächst G kolsäure und dann Essigsäure (HEINTZ, A. 130, 257). — Wird trocknes, diglykolsau Calcium mit 6—8 Vol. H_2SO_4 auf 170—180° erhitzt, so entstehen CO und Trioxymethyl (HEINTZ, A. 138, 40). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsä (WÜRTZ). Mit PCl_5 erhält man Chloressigsäurechlorid.

Von den Salzen der Alkalien krystallisiren die neutralen Salze schwer, lösen s leicht in Wasser und nicht in Alkohol. Die sauren Salze der Alkalien krystallisiren le und sind in Wasser schwerer löslich.

Salze: SCHREIBER; HEINTZ, J. 1861, 441. — $(NH_4).C_4H_5O_5$. Monokline Kryst 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 3,26 Thle. Salz (HEINTZ, J. 1859, 363). — $Li_2.C_4H_4O_5$ $5H_2O$. Löslich in 2,2 Thln. Wasser bei 18,5° (SCHREIBER). — $Na.C_4H_5O_5$. Kleine Tafeln (— $K.C_4H_5O_5$. Rhombische Krystalle (H.). — $K.Na.C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Unlöslich in Alk (H.). — $Mg.C_4H_4O_5 + 3H_2O$ (H.). — $Ca.C_4H_4O_5 + 6H_2O$. Krystallisirt aus heißer Lösung $3H_2O$ (HEINTZ, A. 130, 267); krystallisirt mit $1H_2O$, $4H_2O$ und $5H_2O$ (MOHS, Z. 1866, 4 — $Sr.C_4H_4O_5 + H_2O$ (H.); hält $4H_2O$ (S.). — $Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$. Löslich in 600 T siedendem Wasser (S.). — $Zn.C_4H_4O_5$. Blättchen, krystallisirt in der Kälte mit $3H_2O$ schiefen, rhombischen Prismen (H.). — $Pb.C_4H_4O_5$. In Wasser schwer lösliche, mikroskopi Krystalle (H.). — $Cu.C_4H_4O_5$. Blauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser (H.). — $C_4H_4O_5$. Weißer, körniger Niederschlag.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — B Erhitzen von Chloressigester mit trockner Soda auf 180—200° (HEINTZ, A. 144, 95) Aus glykolsaurem Natrium, Chloressigester und absolutem Alkohol bei 140°, neben Glykolsäureester (HEINTZ, A. 147, 200). Erhitzt man Chloressigester und Glykol ester auf 200—210°, so bildet sich C_2H_5Cl und ein Ester $CH_2(OH).CO_2.CH_2.CO_2.C_2H$ der mit Aetzkalk nur Glykolsäure liefert. — Siedet bei 240° unter einiger Zersetz Schwerer als Wasser. Löst sich in kochendem Wasser. Wird durch Basen in Alk und Diglykolsäure zerlegt. Der destillirte Ester färbt sich mit alkoholischem roth (charakteristisch).

Amid $C_4H_8N_2O_3 = C_4H_4O_3.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem (nicht destillir Ester und alkoholischem NH_3 in der Kälte (HEINTZ, A. 144, 103). — Rhombische men; löst sich sehr leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Zerfällt beim hitzen in NH_3 und Diglykolsäureimid. Geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohr 100° in Diglykolaminsäure über. Alkalien spalten leicht in NH_3 und Diglykol Bildet mit HCl eine unbeständige Verbindung, welche durch Wasser in NH_4Cl und glykolsäure zerfällt.

Imid $C_4H_5NO_3 = O.(CH_2.CO)_2.NH$. *Bildung.* Bei der Destillation von sa diglykolsaurem Ammoniak (HEINTZ, A. 128, 134; WÜRTZ, J. 1863, 362). — Lange Na Schmelzp.: 142°; löslich in 57 Thln. Wasser bei 14°. Schwer löslich in kaltem Al oder Aether. Geht durch warmes Barytwasser in Diglykolaminsäure, durch concentr Kali aber sofort in Diglykolsäure über. Verbindet sich nicht mit HCl. — $Ag.C_4H_4$ *Bildung:* Aus Diglykolimid, $AgNO_3$ und NH_3. — Krystallblätter.

Diglykolaminsäure $O\langle{}^{CH_2.CO.NH_2}_{CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Digl säureamid mit Wasser auf 100°. — *Darstellung.* Man trägt Diglykolamid in eine w concentrirte Lösung der äquivalenten Menge Baryt ein, fällt mit CO_2 und verdunstet das F bei sehr gelinder Wärme. Man entzieht dem Rückstande durch kochenden Alkohol digl aminsaures Ammoniak und Diglykolamid. Den Rest löst man in Wasser und fällt mit Al diglykolaminsaures Baryum (HEINTZ, A. 128, 140).

Die freie Säure bildet rhombische Prismen. Sie ist in Wasser und Alkohol ganz leicht löslich. Schmelzp.: 135°. Wird beim Kochen mit Aetzkalk gespalten $Ba(C_4H_6NO_4)_2 + H_2O$. Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thiodiglykolsäure $S(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung chloressigsaurem Ammoniak in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols mit alkoholischen Lösung von $(NH_4)_2S$ (SCHULZE, Z. 1865, 73). — *Darstellung.* Man chloressigsaures Calcium 8 Stunden lang mit überschüssigem $Ca(SH)_2$ (durch Sättigen von milch mit H_2S bereitet), unter Einleiten eines schwachen H_2S-Stromes. Man fällt mit CO reinigt das Calciumsalz durch Auflösen in heißem, starken Alkohol (SCHREIBER, J. pr. 472). Um die Säure zu gewinnen, fällt man das rohe Ammoniaksalz mit Bleizucker un legt den Niederschlag mit H_2S. — Man kocht die Lösung von (2 Mol.) chloressigsaurem mit (1 Mol.) K_2S, entfernt das meiste KCl durch Eindampfen und fällt endlich mit Blei (ANDREASCH, B. 12, 1390).

Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 129°. Löslich in 2,37 Thln. Wasser bei 18°. I

Alkohol. Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Oxalsäure. Wird von
lohr, zu Essigsäure reducirt (SCHULZE, *Z.* 1866, 184). — Zersetzt sich beim Er-

e: SCHULZE, *Z.* 1865, 77. — Das neutrale Ammoniaksalz bildet zerfließliche
ie aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt werden. — Das saure Ammoniaksalz
edrische Krystalle. — $K_2.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Zerfließliche Prismen, unlöslich in Al-
$K.C_4H_5SO_4$. In Wasser viel schwerer löslich, als das neutrale Salz. — $Ca.C_4H_4SO_4$.
löslich in 48,6 Thln. Wasser bei 21° (SCHREIBER). — $Ba.C_4H_4SO_4$. Krusten, ziemlich
ich. — $Ba.C_4H_4SO_4 + 5H_2O$ (SCHULZE, *Z.* 1866, 184). — $Zn.C_4H_4SO_4 + 4H_2O$.
e Tafeln, schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_4H_4SO_4$. Krystallinischer Niederschlag,
; aus siedendem Wasser in Blättchen. — $Pb.C_4H_4SO_4 + PbO$. Krystallinisch. —
$)_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (S., *Z.* 1866, 184). — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Flockiger,
llinischer Niederschlag.

ylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4SO_4$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl
). — Aus Chloressigester und alkoholischem KHS (WISLICENUS, *A.* 146, 153).
.: 267—268° (cor.). Es gelang HEINTZ (*A.* 140, 226) nicht, in dem Ester den
gegen Sauerstoff auszutauschen.

l $C_4H_8N_2SO_2 = C_4H_4SO_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureamid und $(NH_4)_2S$,
lischer Lösung (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine Krystalle, wenig löslich in
sehr schwer in Alkohol. Entwickelt mit Natron oder Baryt erst beim Kochen
k.

$C_4H_5NSO_2 = S.(CH_2.CO)_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem thio-
em Ammoniak auf 180—200° (SCHULZE, *Z.* 1866, 182). — Dünne Nadeln oder
Schmelzp.: 128°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.
Barytwasser, in der Kälte in Thiodiglykolaminsäure, beim Kochen in Thiodiglykol-
rgeführt. Sublimirt unzersetzt. — $Ag.C_4H_4NSO_2$. Flockiger Niederschlag, löslich

diglykolaminsäure $C_4H_7NSO_3 = S\begin{matrix}\diagup CH_2.CO.NH_2 \\ \diagdown CH_2.CO.OH\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Er-
n saurem thioglykolsaurem Ammoniak auf 145°. — Aus dem Imid durch Ver-
: einer warmen, concentrirten Lösung der äquivalenten Menge Baryt (SCHULZE,
183). — Prismen. Schmelzp.: 125°. Geht bei stärkerem Erhitzen in das Imid
mlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heißem.
$H_6NSO_3)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba(C_4H_6NSO_3) + H_2O$. Nädelchen, in Wasser
löslich; wird daraus durch Alkohol gefällt. — $Ag.C_4H_6NSO_3$. Krystallisirt aus
sser in Nadeln. — Das Baryumsalz wird durch Bleizucker und essigsaures Kupfer nicht

ndiglykolsäure $Se(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht aus
saurem Ammoniak und $(NH_4)_2Se$, in alkoholischer Lösung (SCHULZE, ULRICH,
).
reie Säure krystallisirt in großen, monoklinen Tafeln (ARZRUNI, *J.* 1877, 694).
oniaksalz ist in Alkohol unlöslich; das Kupfersalz ist ein blaugrüner, krystal-
Niederschlag.

Amid wird aus Chloracetamid und alkoholischem $(NH_4)_2Se$ erhalten. —
Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

opionsäuren (Milchsäuren) $C_3H_6O_3$.
etisch sind nur zwei isomere Säuren $C_3H_6O_3$ möglich: $CH_3.CH(OH).CO_2H$-
ionsäure, Aethylidenmilchsäure und $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$-β-Oxypropionsäure,
ilchsäure. Es existiren aber 4 Säuren $C_3H_6O_3$: optisch-aktive und optisch-
ethylidenmilchsäure, Aethylenmilchsäure und Hydrakrylsäure.

ypropionsäure (gewöhnliche, inaktive Aethylidenmilchsäure). *Vor-*
Im Opium (SMITH, *J.* 1865, 633; BUCHANAN, *B.* 3, 182). — *Bildung.* Bei
säuregährung" von Milch-, Rohr-, Traubenzucker, daher auch im Sauerkraute,
safte u. s. w. — Aus Alanin und salpetriger Säure (STRECKER, *A.* 75, 27 u.
i der Oxydation von Propylenglykol (WÜRTZ, *A.* 105, 206; 107, 192). — Durch
n α-Chlorpropionsäure (oder α-Brompropionsäure) (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120,
Alkalien (WÜRTZ). — Bei der Reduktion von Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ mit
malgam, HJ (WISLICENUS, *A.* 126, 227), oder mit Zink (DEBUS, *A.* 127, 332).
ldehydchloräthyl mit KCy bei 100° und Zerlegen des Produktes mit Aetzkali
Stehenlassen eines Gemenges von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure in der
SLICENUS, *A.* 128, 13 u. 22). — Beim Erhitzen von Dichloraceton mit 20 Vol.

Wasser auf 200° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 159, 247). — Beim Kochen von Trauben
mit Natronlauge (HOPPE-SEYLER, *B.* 4, 346). — Beim Schmelzen von Glycer
Aetzkali (HERTER, *B.* 11, 1167). — *Darstellung.* Die Milchsäuregährung des Zucke
nur in einer neutralen Lösung vor sich. Daher setzt man dem gährenden Gemisch Krei
Zinkweifs zu. 6 Thle. Rohrzucker werden mit $^1/_{144}$ Thl. Weinsäure in 35 Thln. sie
Wasser gelöst. Nach 2 Tagen fügt man $^1/_{18}$ Thl. faulen Handkäse, 8 Thle. saure Mil
$2^1/_2$ Thle. Zinkweifs hinzu. Die Mischung bleibt 8—10 Tage lang unter häufigem U
bei 40—45° stehen. Dann wird alles zum Kochen erhitzt, filtrirt und das ausgeschiede
salz aus Wasser umkrystallisirt. Man zerlegt es durch H_2S und trennt die freie Mi
vom beigemengten Mannit durch Ausschütteln mit Aether (BENSCH, *A.* 61, 174; LAU
A. 113, 242). — Man mengt: 3 Thle. Milchzucker mit $^1/_2$—$^3/_4$ Thl. kleberreichem Mel
Esslöffel voll Bierhefe, 6 Thln. krystallisirter Soda und 36 Thln. Wasser. Ist die Gäh
Gange, so wird Rohrzucker nachgegeben (HARZ, *J.* 1871, 561). — Vgl. Darstellung de
säure (S. 197).

Syrup; spec. Gew. = 1,2485 bei 15° (gegen Wasser von 4°) (MENDELEJEW, *J.*
Mischt sich mit Alkohol und Wasser. Löst sich wenig in Aether. Erstarrt n
— 24°. Zerfällt beim Destilliren in H_2O, Laktid, Aldehyd, CO und CO_2. Beim
mit verd. H_2SO_4 auf 130° entstehen Aldehyd und Ameisensäure: $C_3H_6O_3$ =
+ CH_2O_2 (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Bei der Oxydation mit Chromsäur
entstehen Essigsäure und CO_2 (DOSSIOS; CHAPMAN; SMITH); mit Braunstein (od
und H_2SO_4 erhält man Aldehyd und CO_2 (LIEBIG); mit Braunstein und HCl:
und Chloral (STÄDELER, *A.* 69, 333). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure.
Elektrolyse von concentrirter Kaliumlaktatlösung werden Aldehyd und CO_2
(KOLBE, *A.* 113, 244). Von HJ wird Milchsäure zu Propionsäure reducirt (LAU
A. 113, 217). Verbindet sich mit conc. HBr zu α-Brompropionsäure (KEKULÉ,
16). — Brom wirkt bei 100° völlig zerstörend ein (BEILSTEIN, *A.* 120, 227).
Einwirkung von Brom auf eine ätherische Milchsäurelösung entsteht tribr
traubensaures Aethyl (WICHELHAUS, *A.* 143, 10; KLIMENKO, *Ж.* 8, 125). — Bei
Erhitzen von Calciumlaktat mit überschüssigem Natronkalk werden Essigsäure
neben Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure und feste Fettsäuren gebildet.
man Calciumlaktat mit (3 Thln.) KHO auf 280°, so entstehen Essigsäure, Prop
Ameisensäure, Oxalsäure, wenig Buttersäure und feste Fettsäuren (HOPPE, *H.* 3,
Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Methylendisulfonsäure
(STRECKER, *A.* 118, 290). — PCl_5 und Calciumlaktat liefern α-Chlorpropionsäu
(WÜRTZ, *A.* 107, 195). — Milchsaurer Kalk geht, mit faulem Käse in Berüh
Calciumbutyrat über; zugleich entweichen Wasserstoff und Kohlensäure (vgl. I
J. 1862, 477). Bei Gegenwart von Spaltpilzen entstehen Propionsäure (FITZ, *B.*
B. 12, 479; STRECKER, *A.* 92, 80), Essigsäure und zuweilen Normalvaleriansäu
B. 13, 1309). Auch bei der Gährung von Calciumlaktat durch das PASTEUR'sch
säureferment erhält man Buttersäure, Propionsäure, Normalvaleriansäure und etwa
alkohol (FITZ, *B.* 13, 1310).

Salze: ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* 63, 88; BRÜNING, *A.* 104, 192. —
moniaksalz ist unkrystallisirbar und verliert in der Wärme NH_3. — $Na.C_3H_5O_3$.
der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt. Amorph, zerfliefslich. — Träg
das geschmolzene Salz (bei 130—150°) Natrium ein, so entsteht das zweibasisc
$C_3H_4Na_2O_3$, eine zerfliefsliche Masse, löslich in absolutem Alkohol, welche durch
NaOH und $CH_3.CH(OH).CO_2Na$ zerfällt (WISLICENUS, *A.* 125, 49). — $Mg(C_3H_5O_3)_2$.
Löslich in 28 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in Wei
$Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystallkörner, löslich in 9,5 Thln. kaltem Wasser, in jedem
in kochendem. Unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Bei
verliert das trockne Calciumlaktat 1 Mol. H_2O und geht in $Ca.C_6H_8O_5$ = O<CH / CH
(= dilaktylsaures Salz?) über, das in Alkohol viel schwerer löslich ist als Cal
(FRIEDEL, WÜRTZ, *A. ch.* [3] 63, 114). Bei der trocknen Destillation von Calciuml
stehen Akrylsäure, Phenol u. a. (CLAUS, *A.* 136, 287). — $Ca(C_3H_5O_3)_2.K.C_3H_5O_3$. (M
Oktaëder. Aus der Lösung in warmem Wasser krystallisirt Calciumlaktat (STRECKE
352). — $Ca(C_3H_5O_3)_2.Na(C_3H_5O_3) + 2H_2O$. Körner (STRECKER). — $Cl.Ca(C_3H_5O_3)$
Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist (E., M.). — Doppel
Calciumformiat $CHO_2.Ca.C_3H_5O_3 + CaCl_2 + 10H_2O$. Lange Nadeln, sehr leicht
Wasser und Alkohol (BÖTTINGER, *A.* 188, 329). — $Sr.(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. K
$Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3$. Krystalle. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krusten rhombischer
(SCHABUS, *J.* 1854, 405); 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 58,7 Thl
bei 8° (BUFF, *A.* 140, 160); in 55,97 Thln. bei 10° (WISLICENUS, *A.* 126, 228); in
bei 15° (STRECKER, *A.* 105, 316); in 6 Thln. kochendem Wasser; fast unlöslich in

Behandeln mit Alkohol zum Theil in das amorphe Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ n der Luft zerfließt und wieder das krystallisirte Salz (mit $3H_2O$) bildet (KLI- 12, 98). — $Zn(C_3H_5O_3)_2.2Na(C_3H_5O_3) + 2H_2O$ (STRECKER). — $Zn(C_3H_5O_3)_2$ · $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3NH_3$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). — $Cd.(C_3H_5O_3)_2$. Löslich in 10 Thln. in 8 Thln. kochendem Wasser (E., M.). — $Hg_2.(C_3H_5O_3)_2$. Prismen, sehr leicht asser (BRÜNING); wird durch Kochen von wässriger Milchsäure mit HgO erhalten, rd entweicht. Durch Versetzen von Natriumlaktat mit $Hg_2(NO_3)$ erhielten E. und ystalle $Hg_2.(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$, schwer löslich in Wasser. — $Sn.C_3H_4O_3$. Krystalli- er, unlöslich in Wasser. Wird durch Fällen von $Na.C_3H_5O_3$ mit $SnCl_2$ erhalten. — . Gummi, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_3H_4O_3$ (MOLDENHAUER, *A.* 131, 333). — $_3H_4O_3$. Körnige Krystalle (ENGELHARDT, *A.* 65, 367; BRÜNING). — $(UrO).C_3H_5O_3$. icht lösliche Krusten. — $Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle. — $Fe(C_3H_5O_3)_2$ [ellgelbe Nadeln; Löslich in 48 Thln. Wasser bei 10° und in 12 Thln. kochendem. starkem Alkohol. — *Darstellung:* Man löst Eisenfeilspäne in Milchsäure oder giebt uregemisch während der Gährung Eisenfeile zu. — Man versetzt das Baryumsalz mit fällt das Filtrat mit Alkohol. — $Co(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. $)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (SCHABUS). Löslich in 6 Thln. kaltem, und in ochendem Wasser, in 115 Thln. kaltem, in 26 Thln. kochendem Alkohol. Zerfällt 10° in CO_2, Aldehyd und Laktid (ENGELHARDT, *A.* 70, 249). — $Cu.C_3H_4O_3$. löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_5O_3 + H_2O$. Nadeln; löslich in 20 Thln. kaltem Wasser. h in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem. Schmilzt bei 100°. Hält $^1/_2H_2O$ *K.* 12, 97). — Die freie Milchsäure, sowie ihr Zink- und Eisensalz ler Medicin benutzt.

ter werden durch Wasser sofort zersetzt. Sie verbinden sich mit Chloral- EINER, *A.* 197, 12).

lester $CH_3.C_3H_5O_3$. Siedep.: 144,8 (i. D. bei 760 mm). Spec. Gew. = 1,1180 ,0898 bei 19°; = 1,0280 bei 80°; = 1,0176 bei 90° (SCHREINER).

lester $C_2H_5.C_3H_5O_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumlaktat mit ilsaurem Kalium (STRECKER, *A.* 91, 355); aus Milchsäure, die vorher auf 140 itzt wurde (BRÜGGEN, *A.* 148, 227), und absolutem Alkohol bei 170° (FRIEDEL, *ch.* [3] 63, 102). — *Darstellung:* Man leitet den Dampf von absolutem Al- f 170—180° erhitzte Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 125, 58). — Flüssig; Siedep.: . bei 760 mm). Spec. Gew. = 1,0546 bei 0°; = 1,0308 bei 19°; = 0,9854 0,9531 bei 91° (SCHREINER). Mit Wasser mischbar.
$C_3H_5O_3) + CaCl_2$. Krystallkörner. Beim Erhitzen entweicht Milchsäureester

l verbindet sich mit Milchsäureester zu $CCl_3.CH(OH)O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (?). Flüssigkeit, welche mit PCl_5 ein nicht flüchtiges Oel Tetrachloräthylmilchsäure- hylester $CCl_3.CHCl.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (spec. Gew. = 1,42 bei 11°) liefert 1874, 511).

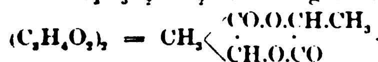
äureanhydrid $C_6H_{10}O_5 = CH_3.CH(OH).CO_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* en von Milchsäure auf 130—140° (PELOUZE, *A.* 63, 112), und auch schon beim er Kälte (WISLICENUS, *A.* 164, 181). Aus Kaliumlaktat und α-Brompropion- 0—120° (BRÜGGEN, *Z.* 1869, 338). — Blassgelbe, amorphe Masse, kaum lös- ser, leicht in Alkohol oder Aether. Einbasische Säure, deren Salze höchst sind. Geht mit Alkalien in Berührung sofort in Milchsäure über. Ammo- die ätherische Lösung geleitet, giebt einen Niederschlag von Ammoniumlaktat, ktamid $C_3H_5O_2.NH_2$ in Lösung bleibt (WISLICENUS, *A.* 133, 257).

$(C_3H_4O_2)_2 = CH_3\langle{}^{CO.O.CH.CH_3}_{CH.O.CO}$. *Bildung.* Bei der Destillation von

— *Darstellung.* Man leitet anhaltend trockne Luft durch auf 150° erhitzte Milch- CENUS, *A.* 167, 318). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 124,5° (WISLICENUS); ° bei 757 mm (HENRY, *B.* 7, 755). Dampfdichte: 4,81 (ber. = 4,96). In ser kaum löslich, geht, lange mit Wasser in Berührung, in Milchsäure über. Ammoniakgas erzeugt Laktamid.

nid $CH_3.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Milchsäureester und Ammoniak- so, *A.* 104, 197); beim Sättigen von Laktid (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, ilchsäureanhydrid (WISLICENUS) mit Ammoniakgas. — Strahlig-krystallinische cht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzp.: 74°. Nimmt keine Metall-

hylamid $CH_3.CH(OH).CO.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Aus Laktid und wasserfreiem (WURTZ, FRIEDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 48°; siedet unzersetzt bei 260°.



Laktimid $CH_3.CH\langle{}^{NH}_{CO}$ s. S. 295.

Milchsäurenitril (Blausäurealdehyd) $CH_3.OH(OH).CN$. *Darstellung.* Glei Volume Aldehyd und wasserfreier Blausäure bleiben 10—12 Tage bei 20—30° stehen (Simp Gautier, *Z.* 1867, 660). — Flüssig. Siedet nicht ganz unsersetzt bei 182—184°. Bl bei — 21° flüssig. In Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. K lauge spaltet in Blausäure und Aldehyd (resp. Aldehydharz). Zerfällt mit conc. Salzs in Salmiak und Milchsäure.

Methylmilchsäure $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Methyle dieser Säure $CH_3.CH(OCH_3).CO_2CH_3$ entsteht aus Dinatriumlaktat $Na_2.C_3H_4O_3$ und ((Wislicenus, *A.* 125, 53), neben dem Na-Salze $CH_3.CH(OCH_3).CO_2.Na$. — Der Ae ester entsteht aus α-Brompropionsäureester und $C_2H_5.ONa$ (Schreiner, *A.* 197, 1: Das Silbersalz $Ag.C_4H_7O_3$ ist amorph, leicht löslich in Wasser. — Die freie S bildet einen Syrup, der sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_3$. Siedep.: 135,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = (bei 0°; = 0,9765 bei 18°; = 0,9280 bei 66°; = 0,8002 bei 94° (Schreiner, *A.* 197

Aethylmilchsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethyl entsteht aus α-Chlorpropionsäureester und Natriumalkoholat (Würtz, *A. ch.* [3] 59, Das Natriumsalz entsteht aus Jodoform und Natriumalkoholat, neben CH_2J_2 und Akryl (Butlerow, *A.* 114, 204; 118, 325). — Aethylmilchsäure ist flüssig, siedet nicht unzersetzt bei 195—198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird aus der rigen Lösung durch $CaCl_2$ u. s. w. ölig abgeschieden. Zerfällt mit conc. HJ bei 1(C_2H_5J und Milchsäure, resp. Propionsäure.

Salze: Butlerow, *A.* 114, 207; Markownikow, Krestownikow, *Z.* 12, 4: $Ca.C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Flache Prismen oder kugelförmige Aggregate. Ist bei 100° was leicht löslich in Wasser. — Das Zinksalz ist gummiartig. — $Ag\bar{A}$ (charakteristisches Sehr feine seideglänzende Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiße

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. *Bildung.* Aus Milchsäureester durch Behandel Kalium und C_2H_5J (Würtz, Friedel). — Flüssig. Siedep.: 155° (i. D. bei 76(Spec. Gew. = 0,9498 bei 0°; = 0,9326 bei 19°; = 0,8862 bei 64°; = 0,7804 b (Schreiner, *A.* 197, 21). Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Kalila Alkohol und äthylmilchsaures Salz.

Amid $CH_3.OH(OC_2H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und alkoholi Ammoniak (Würtz, *A. ch.* [3] 59, 174). — Blätter; Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kali in NH_3 und Aethylmilc gespalten.

Salpetermilchsäure (Nitromilchsäure) $C_3H_5NO_5 = CH_3.CH(O.NO_2).($ *Bildung.* Beim Lösen von Milchsäure in einem Gemisch von conc. HNO_3 und 1 und Fällen mit Wasser (Henry, *B.* 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,35 b In Wasser wenig löslich, sehr leicht in Aether. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Te tur in Blausäure und Oxalsäure (Henry, *B.* 12, 1837). $C_3H_5NO_5 = HCN + ($ $+ H_2O$.

Aethylester $CH_3.CH(NO_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureester und Sa schwefelsäure (Henry). — Flüssig; siedet unzersetzt bei 178°. Spec. Gew. = bei 13°.

Acetylmilchsäure $CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des esters mit dem doppelten Volumen Wasser 2—3 Stunden lang auf 150° (Wislicenus, 60). — Syrup, sehr leicht löslich in Wasser. Kann nur mit Wasserdämpfen unz verflüchtigt werden. Zerfällt, anhaltend mit Wasser gekocht, schneller beim Beh mit Basen, in Essigsäure und Milchsäure. Die Salze zersetzen sich sehr leicht.

$Ba(C_5H_7O_4)_2 + 4H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Gummiartig; sehr leicht löslich in — $Zn\bar{A}_2$. Gummiartig; zerfällt in wässriger Lösung sehr leicht in milchsaures und saures Zink.

Aethylester $CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureäthylest Chloracetyl (Wislicenus). — Flüssig. Siedep.: 177° bei 733 mm. Spec. Gew. = bei 17°. Mit Wasser nicht mischbar.

Butyrylmilchsäureester $C_9H_{16}O_4 = CH_3.CH(C_4H_7O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung* α-Chlorpropionsäureester und Kaliumbutyrat in alkoholischer Lösung (Würtz, 235). — Siedep.: 208°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

Milchsäuretrichloräthylidenester $C_5H_5Cl_3O_3$ = $CH_3.\overset{CO.O}{C}H.O.CH.CCl_3$. *Bildung.* Aus Milchsäure und wasserfreiem Chloral bei 150—160° (WALLACH, *A.* 193, 36). — *Darstellung.* Aequivalente Mengen Milchsäure und Chloralhydrat werden durch Erwärmen gelöst und ein dem Chloral gleiches Gewicht an conc. H_2SO_4 zugesetzt. Man fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 117, 239). — Krystalle. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 222—224°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Milchsäuretribromäthylidenester $C_5H_5Br_3O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Milchsäure (KLIMENKO, *J. pr.* [2] 13, 98); aus Bromal und Milchsäure bei 100° (KLIMENKO, *B.* 9, 968). — Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, aus Aether in rhombischen Säulen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Schmelzp.: 95—97°. Beim Behandeln mit Lauge tritt Bromoform auf.

Milchsäurebutyrchloralid $C_7H_9Cl_3O_3$ = $CH_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Aus Milchsäure und Butyrchloral (WALLACH, *A.* 193, 47). — Mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei 260—262°.

β-Chlormilchsäure $C_3H_5ClO_3$ = $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus der Verbindung von Chloraldehyd mit Cyanaldehyd beim Behandeln mit HCl (GLINSKY, *Z.* 1870, ...). Durch Addition von HCl an Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (MELIKOW, *B.* 13, 271) oder von HClO an Akrylsäure (MELIKOW, *B.* 12, 2227; 13, 2154). — Bei der Oxydation von Epichlorhydrin $O\langle{}^{CH_2}_{CH}\rangle CH_2Cl$ (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 193) oder von Monochlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 458) mit Salpetersäure. — Unregelmäßige Prismen. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — Geht beim Behandeln mit alkoholischem Natron in Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ über. — Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100° (MELIKOW).

Das Zinksalz krystallisirt mit 3 und $3\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag.C_3H_4ClO_3$. Krystallbüschel. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in AgCl, CO_2 und Aldehyd.

Dichlormilchsäure $C_3H_4Cl_2O_3$ = $CHCl_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Dichloraldehyd, HCy und Salzsäure (GRIMAUX, ADAM, *B.* 10, 903). — *Darstellung.* Das Gemisch von Dichloraldehyd und Blausäure bleibt 15 Stunden kalt stehen, dann erhitzt man es 2 Stunden lang im Wasserbade, giebt hierauf das doppelte Volumen Salzsäure hinzu und kocht 2 Stunden lang. Die Flüssigkeit wird nun im Vacuum destillirt und der Rückstand durch alkoholfreien Aether ausgezogen (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 29). — Zerfließliche Tafeln. Schmelzp.: 76,5—77°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die Salze zersetzen sich leicht unter Bildung von Chloriden.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3Cl_2O_3$. Siedep.: 219—221°. Der Ester entsteht auch bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Trichlormilchsäure-ester (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 88). Nach RUDNEW (*Ж.* 7, 162) siedet der so dargestellte Ester bei 205—208° unter starker Zersetzung. Siedep.: 219—222° (GRIMAUX, ADAM).

Trichlormilchsäure $C_3H_3Cl_3O_3$ = $CCl_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von Blausäure-Chloral mit conc. Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 79). — Prismen. Schmelzp.: 105—110°. Löst sich in Aether. Wird durch Alkalien in Chloral und Ameisensäure gespalten. Die Salze können nur in der Kälte bereitet werden.

$NH_4.C_3H_2Cl_3O_3$. Krystallrinden. — $K.C_3H_2Cl_3O_3$. Prismen.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2Cl_3O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloralid mit Alkohol ... (WALLACH, *A.* 193, 8). — *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl ... — Tafeln. Schmelzp.: 66—67°. Siedep.: 233—237°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter kalter Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1940). Wird in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure zu Akrylsäureester und Dichlormilchsäureester reducirt (PINNER, BISCHOFF). Nach RUDNEW erhält man Chlor- und Dichlormilchsäureester.

Amid $CCl_3.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Eine Lösung von Blausäurechloral in Eisessig wird nach und nach mit conc. H_2SO_4 vermischt und nach einigen Tagen mit Wasser gefällt. Das Amid wird mit Aether ausgezogen (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1061). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, schwerer in Benzol.

Nitril $CCl_3.CH(OH).CN$ s. Blausäure-Chloral.

Acetyltrichlormilchsäure $CCl_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von

Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1061). — Krystal gut aus Benzol. Schmelzp.: 65°.

Amid $CCl_3.CH.(C_2H_3O_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Die Lösung von Chloral-Cyan (S. 266) in möglichst wenig Eisessig wird allmählich mit der dreifachen Menge H_2SO_4 und nach einigen Tagen mit Wasser versetzt und dann mit Aether ausgesch (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1060). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. Leicht lösl Alkohol, Aether, schwerer in Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chloralid (Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenester) $C_5H_2Cl_6O_3$ = $CH.CO_2.CH.CCl_3$ (O-Brücke). *Bildung.* Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf ((STÄDELER, *A.* 61, 104). $3C_2HCl_3O = C_5H_2Cl_6O_3 + CHCl_3$ und $CHCl_3 + H_2S_2O_7$ $+ HCl + 2SO_3HCl$ (GRABOWSKY). Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure mit freiem Chloral auf 150—160° (WALLACH, *A.* 193, 1). (Trichlormilchsäure verbind nicht mit Acet-, Valer- oder Benzaldehyd). — *Darstellung.* Man erwärmt wasserfreies mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, bis SO_2 auftritt (KEKULÉ, *A.* 105 Man kocht 1 Thl. rauchende Schwefelsäure mit 3 Thln. Choral, bis die Temperatur a steigt (GRABOWSKY, *B.* 8, 1433). — Chloralhydrat wird mit dem 3fachen Volumen d das spec. Gew. = 1,84 — 1,85 gebrachten Gemenges von englischer und fester rau Schwefelsäure übergossen und schwach erwärmt, bis das Chloral eben zu destilliren Dann entfernt man die Flamme, schüttelt das Gemenge, und sobald die Temperatur d auf 80° gesunken ist, erhitzt man wieder bis gegen 100°. Dies wird so oft wiederholt, ölige Tropfen (im Kolbenhalse) bemerklich machen. Dann lässt man erkalten, gießt i Wasser und krystallisirt aus Aether um (WALLACH). — Krystallisirt aus absolutem A monoklinen Prismen. Schmelzp.: 114—115°; Siedep.: 272—273° (WALLACH). Dam = 11,30 bei 300° (ber. = 11,15) (GRABOWSKY). Unlöslich in Wasser, leicht in wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Chloroform und A säure. — Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140—150° entstehen Chloralalkoho Trichlormilchsäureester. Von Zink und Salzsäure wird es in alkoholischer Lö Dichlorakrylsäure und Aldehyd reducirt (WALLACH).

Trichlormilchsäure-Tribromäthylidenester $C_5H_2Br_3Cl_3O_3 = CCl_3.CH.{}^{O}_{CO}$ CBr_3 (WALLACH, *A.* 193, 53). *Bildung.* Aus Trichlormilchsäure und Bromal. — M Krystalle. Schmelzp.: 149—150.°

Trichlormilchsäure-Butyrchloralid $C_7H_6Cl_6O_3 = CCl_3.CH.\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3$ *Bildung.* Aus Trichlormilchsäure und Butyrchloral bei 125—130° (WALL 193, 47). — Prismen. Schmelzp.: 106—107°.

β-Brommilchsäure $C_3H_5BrO_3 = CH_2Br.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durc tion von HBr an Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (MELIKOW, *B.* 13, 958). — Prismatisch talle (aus Aether). Schmelzp.: 89—90°. In allen Verhältnissen löslich in Was Aether.

Dibrommilchsäure $C_3H_4Br_2O_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Akroleï $(C_3H_4O).Br_2$ mit verdünnter HNO_3 in der Kälte, neben einer flüssigen, in CS_2 l Säure (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1101). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Unlöslich leicht löslich in Wasser.

Isomere Dibrommilchsäure aus Brenztraubensäure und Brom s. Brenztraub

Tribrommilchsäure $C_3H_3Br_3O_3$. *Bildung.* Aus Bromal, Blausäure und S (PINNER, *B.* 7, 1501). — Darstellung siehe WALLACH, *A.* 193, 50. — K Schmelzp.: 141—143°. Sehr löslich in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2Br_3O_3$. Prismen. Schmelzp.: 44—46° (W.).

Trichloräthylidenester $C_5H_2Cl_3Br_3O_3 = CBr_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle C_2HCl_3$. *Bildu* Tribrommilchsäure und Choral (WALLACH). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 13 Wird von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu β-Monobromakrylsäure

Bromalid, Tribrommilchsäure-Tribromäthylidenester $C_5H_2Br_6O_3$. *B* Aus Bromal und rauchender Schwefelsäure; aus Tribrommilchsäure und Broma LACH, *A.* 193, 52). — Monokline Krystalle. Unlöslich in Wasser, wird durch rasch zersetzt.

Jodmilchsäure $C_3H_5JO_3$. *Bildung.* Aus Chlormilchsäure und KJ bei 50° (G *B.* 6, 1257). — Schmelzp.: 84—85°. — Das Zinksalz krystallisirt in Tafeln.

Amidomilchsäure $C_3H_7NO_3$. *Bildung.* Aus α-Chlormilchsäureäthylester

120° (MELIKOW, *B.* 12, 2227); aus Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (und daher auch ıilchsäure) und conc. wässrigem Ammoniak bei 120° (MELIKOW, *B.* 13, 958, ;MEYER, *B.* 13, 1077). — Lange dünne Prismen. 1 Thl. löst sich in 65,35 r von 20°. Das blaue Kupfersalz krystallisirt in Nadeln. — Identisch mit

lchsäure $C_3H_6SO_2$ = $CH_3.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-chlorpropion-ium und KHS bei 100° (SCHACHT, *A.* 129, 1); bei längerem Stehen einer ersättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber. $CH_3.CO.CO_2H + H_2S$ SH).CO_2H (BÖTTINGER, *A.* 188, 320); das Additionsprodukt der Thiobrenz- $C_3H_4SO_2.C_3H_4O_3$ zerfällt beim Kochen mit HJ in Brenztraubensäure und re (BÖTTINGER). Verhalten der Milchsäure gegen P_2S_5: BÖTTINGER, *B.* 11, rstellung. Man kocht 1 Thl. α-Chlorpropionsäureäthylester 2 Tage lang mit 2 Thln. ıler, neutralisirt mit Salzsäure, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt dann r und NH_3. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt, die freie Säure in Aether und abermals in das Bleisalz übergeführt (BÖTTINGER, *A.* 196, 103; vgl. Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Löslich in reinem Wasser, schwer in schwefel-ı, löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Propionsulfon-t (SCH.); bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Schwefel (resp. und Essigsäure (B.).

BÖTTINGER, *A.* 196, 105. — $K.C_3H_5SO_2 + H_2O$. Vierseitige, verwachsene Krys-$\bar{A}_2$ (bei 125°). Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in $Zn\bar{A}_2$ (bei 115°). Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. -). Amorpher Niederschlag. — $Ag.C_3H_5SO_2$. Amorpher Niederschlag (S.).


$CH_3.CH.CO_2H$

lsäure $C_6H_{10}O_5$ = O . *Bildung.* Der Aethylester $(C_2H_5)_2$.

$CH_3.CH.CO_2H$

teht aus α-Chlorpropionsäureester und Kaliumlaktat in alkoholischer Lösung RTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 112). — Siedep.: 235°. Spec. Gew. = 1,134 ällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, in Alkohol und Milchsäure.

milchsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C_6H_8O_5$ = $CH_3.CH.(OC_2H_5).CO_2.CH(CH_3).CO_2$. mit Dilaktylsäureester). *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester mit Natrium-er $CH_3.CH(ONa).CO_2.C_2H_5$ bei 110—120° (BRÜGGEN, *A.* 148, 224). (Eigent-ierbei Dilaktylsäureester entstehen). — Siedet im Vacuum bei 190°. Wird m conc. Kali kaum angegriffen. Mit alkoholischem Kali erhält man Milch-ethylmilchsäure. Aetherisches Ammoniak erzeugt bei 150° ein öliges Amid las sich nicht in Wasser löst, und beim Kochen mit Aetzkali in Milchsäure ıilchsäure zerfällt.


$CH_3.CH.CO_2.C_2H_5$

ylsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C_9H_{12}O_7$ = O CH_3 (?). *Bil-*

$CH_3.CH.CO_2.CH.CO_2.C_2H_5$

Laktid und Aethylmilchsäureester bei 140° (WÜRTZ, FRIEDEL). — Dick-p.: 270°. Zerfällt durch Kali in Alkohol und Milchsäure.


$CH_3.CH.CO_2H$

aktylsäure $C_6H_{10}O_4S$ = S . *Bildung.* Entsteht, neben Thio-


$CH_3.CH.CO_2H$

beim Kochen von α-chlorpropionsauren Alkalien mit KHS (SCHACHT, *A.* TINGER, *A.* 196, 106); bei längerem Einleiten von H_2S in eine Lösung von sauren Kalium (BÖTTINGER, *B.* 12, 1425). — Oel, leicht löslich in Wasser, Aether. Wird von verdünnter Salpetersäure in eine zweibasische Säure ergeführt. Beim andauerndem Behandeln des Blei- oder Silbersalzes mit erstoff entsteht Thiomilchsäure (BÖTTINGER).

$_2S$. Krystallisirt schwer. Zerfliefslich (S.). Thiomilchsaures Kalium ist nicht zer-TINGER). — $Ba(C_6H_9O_4S)_2$. Amorph, in Wasser leicht löslich (S.). — Das Blei-asser unlöslich (B.).

milchsäure (optisch aktive Aethylidenmilchsäure). *Vorkommen.* lenmilchsäure (? WISLICENUS, *A.* 167, 302) in der Flüssigkeit des Muskel-BIG, *A.* 62, 326); in der Schweinegalle (STRECKER, *A.* 123, 354); im Harn bei iftung (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 138). — *Bildung.* Bei der Gährung des Ino-m Käse (HILGER, *A.* 160, 335); bei der Gährung von Dextrin, Rohr-, Trauben-cker, in Gegenwart der Magenschleimhaut des Schweines entsteht, neben ge-ilchsäure, zuweilen Fleischmilchsäure (MALY, *B.* 7, 1567). — Das S. 295

beschriebene, im Harn vorkommende Amidopropionsäureamid giebt mit salpetriger Fleischmilchsäure. — *Darstellung.* Aus Fleischextrakt. Die Mutterlauge von d stellung des Kreatins wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man die rohe Säure an Blei, zerlegt das Bleisalz mit H_2S und neutralisirt mit Zinkoxyd. zur Krystallhaut verdampfte Lösung des Zinksalzes wird mit dem 4—5fachen Vol. Alk fällt. — Oder: man löst ein Theil Fleischextrakt in 4 Thln. warmen Wasser und f dem doppelten Volumen Alkohol von 90%. Das Filtrat vom zähen Niederschlag ve man zum dünnen Syrup und fällt mit dem 3—4 fachen Vol. Alkohol. Man verdunstet n mals, säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus u. s. w. (WISLICENUS; KL Ж. 12. 17). — Syrup. Drehungsvermögen = + 3,5° (W.), — 2,4° (KLIMENKO). sich gegen Reagenzien wie gewöhnliche Milchsäure. Zerfällt mit verdünnter Schwe in Ameisensäure und Aldehyd. Wird von Chromsäure zu CO_2 und Essigsäur nicht zu Malonsäure $C_3H_4O_4$ oxydirt (WISLICENUS). (DOSSIOS [Z. 1866, 449 bei der Oxydation von roher Fleischmilchsäure Malonsäure.) Geht bei gewöhnlich peratur, in einer trocknen Atmosphäre, in ein Anhydrid über, welches stark nac dreht. Beim Erhitzen auf 150° entsteht gewöhnliches Laktid, und es kann d Paramilchsäure in gewöhliche Milchsäure übergeführt werden (STRECKER, *A.* 105,

Die Salze der Fleichmilchsäure (ENGELHARDT, *A.* 65, 359) sind in Wasser als jene der Gährungsmilchsäure. Sie sind sämmtlich linksdrehend.

$Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$ (ENGELHARDT). Hält $4\frac{1}{2}H_2O$ (WISLICENUS). Löslich in 1 kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser oder Alkohol. Krystall Wasser mit $5H_2O$; die Krystalle mit $5H_2O$ gehen aber, beim Umkrystallisiren aus Wasse Salz mit $4H_2O$ über. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. (wasserhaltiges) Salz löst 17,5 Thln. Wasser von 14—15° und in 964 Thln. siedendem Alkohol (von 98%) (V wässrige Lösung des Zinksalzes giebt mit Alkohol einen Niederschlag $Zn\bar{A}_2 + 3H_2$ Umkrystallisiren aus Wasser geht dieses Salz wieder über in das Salz $Zn\bar{A}_2 + 2H$ MENKO). — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Flache Nadeln (K.).

Aethylester. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl oder durch von Paramilchsäure mit Alkohol auf 170° wird der Aethylester der gewöhnliche rungsmilchsäure erhalten. Nur zeigt derselbe ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = (KLIMENKO).

3. **Aethylenmilchsäure** (?) $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Fleisch der Darstellung des paramilchsauren Zinks aus Fleischextrakt bleibt in der alkol Mutterlauge ein amorphes Zinksalz, das sich ganz wie äthylenmilchsaures Sal (WISLICENUS, *A.* 167, 355). — *Bildung.* Aus salzsaurem Glykoläther und KC etwas Hydrakrylsäure (WISLICENUS, *B.* 8, 1206) und wenig gewöhnlicher M (WISLICENUS, *A.* 128, 1; 167, 346). $CH_2(OH).CH_2Cl + CNH = CH_2(OH).CH_2.$ $CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$. ERLENMEYER (*A.* erhielt auf diese Weise nur Hydrakrylsäure, neben wenig Gährungsmilchsäur β-Jodpropionsäure giebt beim Behandeln mit Ag_2O, neben Hydrakrylsäure, etwas A milchsäure (WISLICENUS). — Syrup. Giebt mit HJ keine β-Jodpropionsäure. I sind amorph, in Wasser äufserst leicht löslich. Das Zinksalz bildet mit dem salz kein Doppelsalz. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren die Aethylenm zu CO_2 und Oxalsäure.

$Na.C_3H_5O_3$. Zersetzt sich bei 160°, unter Wasserabgabe, ohne zu schmelzen. — Ca. Zerfliefsliches Gummi; löst sich leicht in starkem Alkohol. — $Zn(C_3H_5O_3)_2$. Zerfliefsliche

α-**Chlormilchsäure** $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen v cerinsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 17 Akrylsäure $C_3H_4O_2$ und unterchloriger Säure; bei der Einwirkung von Wasser a chlorpropionsäure (MELIKOW, *B.* 12, 2227). Beim Behandeln von Oxyakrylsäure mit rauchender Salzsäure (MELIKOW, *B.* 13, 273). — Nicht destillirbarer Syrup. löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze sind höchst unbeständig. Einwirkung von Silberoxyd entsteht Glycerinsäure. Mit alkoholischem Kali wi akrylsäure gebildet. Verbindet sich mit höchst concentrirter Salzsäure bei 100 chlorpropionsäure (Schmelzp.: 50°). Wird von Zink- und Salzsäure (MELIKOW 956) oder von Natriumamalgam (MELIKOW, *B.* 13, 2154) in Hydrakrylsäure übe

$Zn(C_3H_4ClO_3)_2$. Gummiartig, hygroskopisch. Löslich in Wasser und Alkohol von β-chloräthylidenmilchsaurem Zink) (M., *B.* 13, 2154). Fängt bei 70° an sich zu

Der **Aethylester** siedet nicht unzersetzt und wird durch Basen leicht gespal Ammoniak liefert er Amidomilchsäure.

4. **Hydrakrylsäure** = $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen vo propionsäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, *A.* 200, 81); aus β-Jodpropionsä

xyd in der Wärme (SOKOLOW, *A.* 150, 167), neben Akrylsäure, Dihydrakryl- $C_6H_{10}O_5$ und Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (WISLICENUS, *A.* 166, 10). Beim n von β-$C_3H_5JO_2$ mit Kalkmilch entstehen nur Akryl- und Hydrakrylsäure (HEINTZ, , 298). Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Aetznatronlösung auf 100° en Hydrakrylsäure und Aethylenmilchsäure (LINNEMANN, *B.* 8, 1095); ERLEN- erhielt nur Hydrakrylsäure. — Beim Behandeln von Aethylenchlorhydrin C_2H_5ClO N und HCl, neben wenig Gährungsmilchsäure, oder beim Zerlegen von Aethylen- drin $C_2H_4(CN)O$ mit Salzsäure, neben Akrylsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, 268).

llung. β-Jodpropionsäure wird in warmer, wässriger Lösung mit Silberoxyd in geringem huss versetzt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann mit Soda neutralisirt. Man ver- zur Trockne und zieht das hydrakrylsaure Natrium durch Alkohol von 95% aus. Die digen Salze werden in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen absoluten s versetzt, wodurch paradipimalsaures Natrium niederfällt. Man verdampft das Filtrat ckne und kocht den Rückstand mit 90procentigem Weingeist aus. Beim Erkalten krys- dihydrakrylsaures Natrium, gelöst bleibt Natriumakrylat (WISLICENUS). — Syrup; zer- im Destilliren für sich oder beim Sieden mit Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 O) in Wasser und Akrylsäure (WISLICENUS; BEILSTEIN, *A.* 122, 366). Geht beim n mit HJ sehr leicht in β-Jodpropionsäure über; Chromsäuregemisch oder Sal- ure oxydiren zu CO_2 und Oxalsäure; mit Silberoxyd entsteht außerdem Glykol- Beim Schmelzen mit Kali werden hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure ge- Mit Jod und Kalilösung erhält man kein Jodoform (Unterschied von Gährungs- ure). Liefert mit Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, Parakrylsäure $C_3H_4O_2$. s Calcium- und Zinksalz der Hydrakrylsäure krystallisiren nur, wenn die die erforderliche Menge Wasser enthält. In höherer Temperatur verlieren beide Mol. H_2O, indem Salze $Me(C_3H_3O_2)$ entstehen. — Beim Erhitzen von hydrakryl- Blei entweicht Akrylsäure. Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Natrium auf rden akrylsaures und paradipimalsaures Natrium gebildet (WISLICENUS, *A.* 174, 286).

lze: WISLICENUS, *A.* 166, 12. — $Na.C_3H_5O_3$. Undeutliche Krystalle; Schmelzp.: 143°. ich. In absolutem Alkohol, selbst beim Sieden, schwer löslich, etwas leichter in 95 pro- . Verliert bei 180—200° genau $1H_2O$. — $Ca.(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (SOKOLOW), ht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmelzp.: 140—145°. — $Zn(C_3H_5O_3)_2$. Trikline Krystalle. Schmilzt bei 60° und wasserfrei bei 160°. 100 Thle. des wasser- Salzes lösen sich bei 16,5° in 89 Thln. Wasser. — $Ca.(C_3H_5O_3)_2 + Zn(C_3H_5O_3)_2$. (Cha- isch.) Krystallinischer Niederschlag, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 15°. In sieden- sser nur wenig löslicher, unlöslich in Alkohol (HEINTZ, *A.* 157, 291). — $Ag.C_3H_5O_3$. und Nadeln; in kaltem Wasser leicht löslich. — Doppelsalz von akrylsaurem und rylsaurem Calcium $C_3H_3O_2.Ca.C_3H_5O_3 + H_2O$. Entsteht direkt beim Kochen von pionsäure mit Kalkmilch (HEINTZ, *A.* 157, 298). Kleine Nadeln; ziemlich leicht n Wasser, wenig in starkem Alkohol.

tril (Aethylencyanhydrin) C_3H_5NO. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren thylenoxyd mit wasserfreier Blausäure bei 50—60° (ERLENMEYER, *A.* 191, 273). ; Siedep.: 220—222° bei 723,5 mm; spec. Gew. = 1,0588 bei 0°. Mit Wasser und in jedem Verhältniss mischbar. 100 Thle. Aether lösen bei 15° 2,3 Thl. Unlös- CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl, Hydrakrylsäure und Akryl-

butttersäuren $C_4H_8O_3$.

n den 5 isomeren Säuren $C_4H_8O_3$ ist nur noch die β-Oxyisobuttersäure $CH_2(OH)$. $_2)CO_2H$ unbekannt.

Oxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure $_2O$ (NAUMANN, *A.* 119, 115; FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 279). — Aus Propion- , HCN und HCl (PRZIBYTEK, *Ж.* 8, 335). (Man lässt Propionaldehyd einige Tage it überschüssiger, wasserfreier Blausäure stehen und fügt dann [1½ Vol.] Salzsäure ew. = 1,185] hinzu. Nach mehrtägigem Stehen bei 16—18° erhitzt man einige auf 60—70° und schüttelt dann mit Aether aus.) — *Darstellung.* Man kocht der Brombuttersäure mit überschüssigem Barythydrat, fällt mit H_2SO_4 und schüttelt mit . Die freie Säure bindet man an Zinkoxyd und reinigt das Zinksalz durch Umkrys- aus Wasser (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 242). — Krystallinisch, zerfließlich. Schmilzt 44° (die sublimirte Säure bei 42—42,5°). Sublimirt bei 60—70°. Siedet unter ng (und Anhydridbildung?) bei 255—260°. Wird vom Chromsäuregemisch zu ure und Propionsäure oxydirt (MARKOWNIKOW, *A.* 176, 311). Nach LEY (*Ж.* 9. stehen hierbei nur Propionaldehyd und Propionsäure.

ze: MARKOWNIKOW. $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser.

$Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Warzen, aus dünnen Prismen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen 17—18° 2,35 Thle. wasserhaltiges Salz (PRZ.). — $Ag.C_4H_7O_3$. Prismen, ziemlich leicht l in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_3$. Siedep.: 167° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1 bei 0°, = 0,9952 bei 10°, = 0,9726 bei 41°, = 0,9098 bei 82° (SCHREINER, *A.* 19

Methoxylbuttersäure $CH_3.CH_2.CH(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus den durch Verseifen mit Kali (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 548). — Flüssig. Löslich in hol, Aether und Wasser.

$Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 120°). Wachsartig. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — Zn 120°). Harzartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — AgĀ.

Methylester $CH_3.C_5H_9O_3$. Siedep.: 150—155° (D.).

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. Siedep.: 148° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 0,9223 bei 24°, = 0,8854 bei 60°, = 0,8620 bei 84° (SCHREINER). 159—161° (DUVILLIER).

Amid $C_5H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Methylester und alkoholischem Am bei 100° (DUVILLIER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Leicht flüchtig.

Aethoxylbuttersäure $CH_3CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Man erhä Aethylester $C_4H_6(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$ aus α-Brombuttersäureester und Natriumalkohol VILLIER, *A. ch.* [5] 17, 532). — Die freie Säure ist ölig, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

$K.C_6H_{11}O_3$. Sehr zerfließliche, mikroskopische Nadeln. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Amorph in Wasser und Alkohol. — Das Zinksalz ist harzig, ziemlich löslich in Wasser und sehr leicht in Alkohol. — $Ag.C_6H_{11}O_3$.

Methylester $CH_3.C_6H_{11}O_3$. Siedep.: 156—158° (DUVILLIER).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_3$. Siedep.: 168—174° (D.); 168,5° (i. D. bei 7 spec. Gew. = 0,9030 bei 0°, = 0,8804 bei 22°, = 0,8376 bei 63°, = 0,8086 (SCHREINER), = 0,930 bei 19° (D.).

Amid $C_6H_{11}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem niak bei 100° (DUVILLIER). — Blättchen. Schmelzp.: 68—69°. Verflüchtigt sic bei 100°. Löslich in Alkohol, Wasser und Aether.

Acetoxylbuttersäureäthylester $C_4H_6(C_2H_3O)O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Au buttersäureester und Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 373). — Siedep.: 198°.

Butyroxylbuttersäureäthylester $C_4H_6(C_4H_7O)O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Au buttersäureester und Kaliumbutyrat (GAL). — Siedep.: 215°.

Bromoxybuttersäure $C_4H_7BrO_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibrombu mit Baryt (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 179). — Blättchen. Schmelzp.: 100—102°. G Erwärmen mit Silberoxyd in Dioxybuttersäure $C_4H_8O_4$ über.

$Ba(C_4H_6BrO_3)_2$. Kleine Warzen. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit W $Ag.C_4H_6BrO_3$. Amorph, sehr leicht löslich in Wasser.

Thiooxybuttersäure $C_4H_8O_2S = CH_3.CH_2.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus buttersäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER, *Bl.* 30, 507). — Widerlich ri zähe Masse. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. D der Erden sind in Wasser wenig löslich und unlöslich in Alkohol.

2. **β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetylessige Natriumamalgam in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 149, 205). Aus Propylench $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ und alkoholischem Cyankalium bei 100° (MARKOWNIKOW, 237). — Zäher Syrup. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim D in Wasser und α-Crotonsäure (WISLICENUS, *Z.* 1869, 325).

Salze: WISLICENUS, *A.* 149, 210. — $Na.C_4H_7O_3$. Krystallisirt aus absolutem A Krusten. Aeufserst zerfliefslich. — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 100°). — ZnĀ₂. Amorph, zerflie CuĀ₂. Blaugrün, amorph, äufserst leicht löslich. — AgĀ. Haarfeine Krystalle.

Aldehyd (Aldol) $C_4H_8O_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$. *Bildung.* Aus Alde Salzsäure. $2C_2H_4O = C_4H_8O_2$. — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Aldehyd mi Wasser von 0° und giefst allmählich auf — 10° abgekühlte Salzsäure (21° B.) hinz mehrtägigem Stehen bei 15—20° neutralisirt man mit fester Soda und schüttelt mi aus. Das Produkt wird im Vacuum rektificirt (WÜRTZ, *J.* 1872, 449). — Zäher Syrup. 90—105° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,1208 bei 0°, = 1,1094 bei 16°. Mit Was Alkohol mischbar. Löslich in Aether. Zerfällt bei 135° in Crotonaldehyd und daneben entstehen Aldehyd und Polyaldehyd $(C_2H_4O)_x$ (WÜRTZ, *J.* 1878, 612). — cirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. — Silberoxyd oxydirt zu

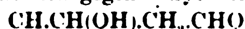
re. Natriumamalgam reducirt (in durch HCl stets neutral gehaltener Lösung) nglykol. Verbindet sich direkt mit Salzsäure (zu C_4H_7ClO?) und mit Essigsäure (WÜRTZ, *J.* 1873, 473). — Aldol geht freiwillig, unter starker Erwärmung, in üssige Modifikation über, welche beim Destilliren im Vacuum wieder flüssig wird. t das Aldol einige Tage oder Wochen stehen, so scheiden sich trikline Prismen ldol $(C_4H_8O_2)_2$ aus, die man durch Waschen mit Aether isolirt. — Schmelzp.: Siedep.: 90—100° (im Vacuum), dabei zum Theil in Aldol übergehend. Leicht Wasser. Löslich in 3,8 Thln. Alkohol (99%) bei 25°, in 20 Thln. Aether bei rz, *J.* 1876, 483). Wird von Silberoxyd zu β-Oxybuttersäure oxydirt.

lammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$. *Darstellung.* Ammoniakgas wird in eine ätherische r geleitet (WÜRTZ, *J.* 1873, 474). — Syrup, wird im Vacuum harzig. Löst sich . Destillirt man Aldol in einem Strome Ammoniakgas, so erhält man Alde- $I_{11}N$, die Basen $C_8H_{13}NO$ (Siedep.: 155—160° bei 20 mm), $C_8H_{15}NO_2$ (Siedep.: bei 20 mm) und eine kleine Menge einer mit Aldehydin isomeren (?) Base 215—220°). Die beiden Basen $C_8H_{13}NO$ und $C_8H_{15}NO_2$ verlieren bei 250° Erhitzt man Aldol mit einer grossen Menge überschüssigen, concentrirten ts auf 140°, so entsteht Tricrotonylenamin (s. Crotonaldehyd) (WÜRTZ, *Bl.*

saures Aldol. Beim Erhitzen von Aldol mit Eisessig werden Crotonaldehyd er gebildet. Erhitzt man Aldol mit Essigsäureanhydrid auf 100°, fällt mit ıd destillirt das Produkt im Vacuum, so entstehen zwei Acetate:

Monoacetat $C_6H_{10}O_3 = C_4H_7(C_2H_3O_2)O$ siedet bei 100—110° (im Vacuum), in Alkohol, aber nicht in Wasser. Beim Erhitzen mit Barythydrat werden etat und ein Harz gebildet.

Diacetat $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ ist wahrscheinlich essigsaurer Croton- $CH_3.CH:CH.CH(C_2H_3O_2)_2$ (S. 364). Es siedet bei 150—160° (im Vacuum). Un- Wasser. Verhält sich gegen Baryt wie das Monoacetat (WÜRTZ, *J.* 1872, 450).



lan $C_8H_{14}O_3 = $ CH.CH(OH).CH$_2$.CHO / CH.CH$_2$.CH(OH).CH$_3$. *Bildung.* Bleibt das Gemisch von H_2O und HCl bei der Aldoldarstellung längere Zeit stehen, so scheidet das t destillirte Aldol Krystalle ab (WÜRTZ, *Bl.* 28, 169). Man verdünnt das ur- e, stark gefärbte Gemenge mit Wasser und neutralisirt mit Soda. Erst fällt rzes Oel, dann eine braune, halbfeste Masse aus, die man abpresst und aus mkrystallisirt. — Krystalle; Schmelzp.: 139°. Destillirt im Vacuum. Wenig kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. 100 Thle. Aether lösen bei hl. Reducirt Silberlösung. Mit Natriumamalgam (und HCl) entsteht bei 0° Flüssigkeit ($C_8H_{16}O_3$?), die bei 185—195° bei 30 mm siedet und sich in st.

lansäure $C_8H_{14}O_4$. *Bildung.* Aus Dialdan und Kaliumhypermanganatlösung *Bl.* 28, 170). — Monokline Krystalle; Schmelzp.: 80°; Siedep.: 198° bei 20 mm. t löslich in Alkohol und Wasser. Löslich in Aether. Einbasische (3atomige?)

$H_{13}O_4$. Tafeln. — $K.C_8H_{13}O_4$. Zerfliefsliche Krystalle. — $Ca(C_8H_{13}O_4)_2$. Sehr leicht Wasser. — $Ba(C_8H_{13}O_4)_2$. Glasig. — $Ag.C_8H_{13}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. siedendem Wasser.

oxylbuttersäure $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser identisch mit Cyanallylalkoholat $C_3H_5.CN + C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$ 63) (PINNER, *B.* 12, 2057). Durch Behandeln des Nitrils mit rauchender Salz- teht, in der Kälte, das Amid und beim Erwärmen die freie Aethoxylbutter- Flüssig. Siedep.: 213—220°.

. $C_6H_{11}O_2.NH_2$. Krystalle; Schmelzp.: 70°.

ybuttersäure (normale) $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen Bernsteinsäurealdehyds $C_4H_6O_2$ mit Baryt (SAYTZEW, *A.* 171, 270). — Krystalle. Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure oxydirt. HJ scheint ohne Wirkung

$I_7O_3)_2$. Zerfliefslicher Gummi. — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Krystallinisch, zerfliefslich.

sobuttersäure (Butylaktinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure) $H).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aceton, Blausäure und Salzsäure (STAEDELER, *A.* $(CH_3)_2CO + CNH + HCl + 2H_2O = C_4H_8O_3 + NH_4Cl$. Bei der Oxydation nglykol mit Salpetersäure (WÜRTZ, *A.* 107, 197). Aus Oxaläther und Zink-

methyl (resp. einem Gemisch von Zink und Jodmethyl (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 133

$$\begin{matrix}CO.OCH_3\\ \cdot\\ CO.OCH_3\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix}C(CH_3)_2.OZn.OCH_3\\ \cdot\\ CO_2.CH_3\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}C(CH_3)_2.OZn(OCH_3)\\ \cdot\\ CO_2.(CH_3)\end{matrix} + 2H_2O$$

$$\begin{matrix}C(CH_3)_2OH\\ \cdot\\ CO_2H\end{matrix} + ZnO + 2CH_4O.$$ — Aus Bromisobuttersäure und Baryt (MARKOWNIKO 153, 228) oder besser mit Soda (FITTIG, *A.* 200, 70). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (MEYER, *B.* 11, 1787). — *Darst.* Man übergießt amalgamirte Zinkgranalien mit einem Gemenge von 1 Mol. oxalsaurem und 2 Mol. Jodmethyl und erhitzt 96 Stunden lang auf 30—50°. Die krystallinische Masse wird allmählich mit Wasser übergossen und mit überschüssigem Aetzbaryt gekocht, entfernt das gelöste Jod durch Ag_2O und den freien Baryt durch CO_2 (FRANKLAND, DUPPA, 135, 25). — Eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure wird, nach wöchentlichem Stehen, drei Tage lang am Kühler gekocht. Man verdampft das freie Ac Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird lirt und die Säure an Zinkoxyd gebunden (MARKOWNIKOW, *A.* 146, 339). — Hygrosk Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sublimirt schon Die frisch sublimirte Säure schmilzt bei 79° (M.). Siedep.: 212° (F., D., *A.* 1 Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch en CO_2, Essigsäure und Aceton. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali wird Aceton g

Salze: MARKOWNIKOW, *A.* 153, 232. — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 120°). Warzen, seh löslich in Wasser. Alkohol fällt die concentrirte, wässrige Lösung. — $Ba\bar{A}_2$. Prism Wasser noch leichter löslich als das Calciumsalz. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische, sec Blättchen. Löslich in 160 Thln. Wasser bei 15° (WÜRTZ), leichter in heißem; fast unl absolutem Alkohol. — $Ag.C_4H_7O_3$. Kleine Schuppen, löslich in 14 Thln. kaltem Wasser in heißem (M.).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7O_3$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5J (FITTIG, *A.* 188, 54). — Siedep.: 150° (i. D.). Wird von Wasser leicht in Alkol Säure zerlegt. Geht beim Behandeln mit PCl_3 in Methakrylsäureester C_4H_5O über (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 12).

Nitril der Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2.C(OH).CN$. *Bildung.* Aus Acet HCN (S. 248).

Aethoxylisobuttersäure $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2.C(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung* Bromisobuttersäure und alkoholischem Kali (HELL, WALDBAUER, *B.* 10, 449). — 180° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,0211 bei 0°, = 1,0101 bei 16°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem.

$Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Prismen, löslich in Alkohol und heißem Wasser. — $Zn\bar{A}_2$ chen, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Säulen, leicht löslich in und Alkohol. — $Ag\bar{A}$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Monochloroxyisobuttersäure $C_4H_7ClO_3 = \begin{matrix}CH_3\\ CH_2Cl\end{matrix}\rangle C(OH).CO_2H$. *Bildung* saures Monochloraceton (S. 248) wird mit starker Salzsäure digerirt (BISCHOFF, *B.* — Prismen, mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aeth

Das Bleisalz ist glasartig, in Wasser und Alkohol löslich. — Der Aethylester unzersetzt flüchtig.

Dichloroxyisobuttersäuren $C_4H_6Cl_2O_3$. 1. Unsymmetrische (α)- $\begin{matrix}CH_3\\ CHCl_2\end{matrix}\rangle C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von blausaurem Dichlorace mäßig starker Salzsäure im Wasserbade (BISCHOFF, *B.* 8, 1334). — Prismen; Sc 82—83°. Nicht destillirbar. Löslich in Aether.

Das Baryumsalz krystallisirt in Prismen; zersetzt sich beim geringsten Erwä $Ag.C_4H_5Cl_2O_3$. Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erwärmen sofort AgCl.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5Cl_2O_3$. Siedet unter Zersetzung bei 208—215°.

2. Symmetrische Dichloroxyisobuttersäure $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2H$. Der Aethylester $C_2H_5.C_4H_5Cl_2O_3$ entsteht beim Behandeln von Dichlorhydrin m ameisenester und einprocentigem Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2221). $(CH_2Cl)_2$ $+ Cl.CO_2.C_2H_5 = HCl + (CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2C_2H_5$. Gleichzeitig entstehen Koh ester, CO_2 und Aethylen. Die letzteren beiden Körper werden wahrscheinlich infolge einer Zersetzung des Esters $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 = (CH_2Cl)_2.CH(OH)$ $+ C_2H_4$.

Aethylester siedet unzersetzt bei 225—230°. Schwerer als Wasser und darin Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom oder rauchenwasserstoffsäure. Wird von concentrirter Kalilauge langsam verseift; dabei enterin.

ıloroxyisobuttersäure $\begin{matrix}CH_3\\CCl_3\end{matrix}>C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus blausaurem Trin und HCl (BISCHOFF). — Syrup. Aeufserst zersetzbar.

roxybuttersäure von unbekannter Struktur $C_4H_7ClO_3$. *Bildung.* Das eser Säure entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreier Blau- 120—150° (HÖRMANN, *B.* 12, 23). $C_3H_5OCl + HCN = C_3H_6ClO.CN$. Das d durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren verseift. — Leicht löslicher, rup. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich und leicht zersetzbar. Säure geht beim Stehen über Schwefelsäure in ein in Wasser und Aether lösnmi über — offenbar das Säureanhydrid.

Nitril $C_3H_6ClO.CN$ ist flüssig, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. tillirbar. Verkohlt oberhalb 200°.

ı $C_5H_{10}O_3$.

yvaleriansäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$. Nur ein Chlorderivat dieser bekannt.

ılorvalerolaktinsäure $C_5H_7Cl_3O_3 = CH_3.CCl_2.CHCl.CH(OH).CO_2H$. *Bil-* leim Digeriren von Blausäurebutyrchloral mit starker Salzsäure (PINNER, *A.* 179, 99). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 140°. In kaltem Wasser fast schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol oder Aether. Geht beim Behandeln nd HCl in eine Säure $C_5H_7ClO_3$ über.
$H_6Cl_2O_3 + H_2O$ (*B.* 11, 1492).

ylester $C_2H_5.C_5H_6Cl_3O_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PINNER, *B.* 11, 1492). — Zolllange Prismen. Schmelzp.: 40°. Siedet unter geringer Zeri 255°. Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich ein Gemenge iak und dem Körper $C_5H_7ClN_2O$ aus. Dieser ist in heifsem Aether und ıwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 118°, geht beim Erwärmen mit Allen Körper $C_5H_6ClNO_2$ über. Letzterer schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter z, löst sich in Wasser schwerer, in Alkohol leichter als der Körper $C_5H_7ClN_2O$ mit $AgNO_3$ keine Fällung (Unterschied von $C_5H_7ClN_2O$).

l $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Blausäure-Butyrchloral und (5 Thln.) con- Schwefelsäure (PINNER, KLEIN). — Krystalle; Schmelzp.: 119°. Leicht löslich ist, Aether, schwer in Wasser und Benzol. Beim Behandeln von Butyrchloral- l mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ebenfalls ein Amid $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$, 6° schmilzt, im Uebrigen aber mit dem bei 119° schmelzenden Amide über-

yltrichlorvalerolaktinsäure $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Aus und Essigsäureanhydrid. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 84°. In kaltem Wasser slich. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Die wasserfreie Verdurch Trocknen bei 160° gebildet) ist ein Syrup.

ılorvalerolaktinsäurechloralid $C_7H_6Cl_6O_3 = C_4H_4Cl_3.CH\left\langle\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix}\right\rangle C_2HCl_3$. Aus Trichlorvalerolaktinsäure und Chloral bei 175° (WALLACH, *A.* 193, 37). lle; Schmelzp.: 87—88°; Siedep.: 295—299°.

rchloralid $C_9H_{10}Cl_6O_3 = C_4H_4Cl_3.CH\left\langle\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix}\right\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Aus ral und Trichlorvalerolaktinsäure bei 175—180° (WALLACH, *A.* 193, 48). — : 84—86°; Siedep.: 300—310°.

rdibromvalerolaktinsäure $C_5H_7Br_2ClO_3$. *Bildung.* Aus Chlorangelaktin- $_7ClO_3$ (in Eisessig gelöst) und Brom (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497). — Krysmelzp.: 169°. Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in kochendem Benzol.

ethyl-α-Oxybuttersäure (Methoäthoxalsäure) $C_2H_5.C(CH_3)OH.CO_2H$. Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Oxaläther mit l, Jodäthyl und granulirtem Zink bei 35—40°, neben etwas des Zinksalzes ND, DUPPA, *A.* 135, 37). — Bei der Oxydation von Methyläthylessigsäure mit Chamäleonlösung (MILLER, *A.* 200, 282). — Durch Erhitzen von Methyl- ı $CH_3.CO.C_2H_5$ mit wasserfreier Blausäure im Rohre auf 70—80° und Zerlegen

des gebildeten Nitrils $CH_3.CH(CN).C_2H_5$ durch Salzsäure; — durch **Kochen von Brom**äthylessigsäureester $CH_3.CBr(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ mit Sodalösung (BÖCKING, *A.* 204, Krystallinisch; Schmelzp.: 66° (BÖCKING); 68° (MILLER). Sublimirt bei 90° in Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird vom Chromsäuregem CO_2 und Methyläthylketon (resp. Essigsäure) oxydirt (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 186 — Wird von HJ langsam zu Methyläthylessigsäure reducirt (BÖCKING). Gi 200stündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 115—130° Methylcrot $C_5H_8O_2$ (MILLER).

$Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Strahlig-krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser. - Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (B — AgĀ. Warzige Aggregate, ziemlich löslich in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. Siedep.: 165,5°.; spec. Gew. = 0,9768 bei 13 löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — Giebt mit PCl_3 Methylcrotonsäureester C $C(CH_3).CO_2.C_2H_5$.

3. **α-Methyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3)CO_2H$. *Bildung.* Reduktion von Methylacetessigäther $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumama alkoholischer Lösung (ROHRBECK, *A.* 188, 229). — Man operirt in der Kälte u tralisirt von Zeit zu Zeit mit H_2SO_4, um eine Spaltung des Methylacetessigät vermeiden. — Gelber Syrup, bleibt bei — 20° flüssig; geht beim Destilliren oder mit HJ auf 110° in Methylcrotonsäure über (RÜCKER, *B.* 10, 1954). Bei langem über Schwefelsäure entsteht ein Esteranhydrid $C_{10}H_{18}O_5$.

$Na.C_5H_9O_3$ (bei 100°). Krystallpulver; Schmelzp.: 210° (MILLER, *A.* 200, 269). $+ H_2O$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser (MILLER). — $Ag.C_5H_9O_3$. Blättchen, in k Wasser sehr schwer löslich.

Beim Kochen von Bromvaleriansäure (aus activer Valeriansäure) mit Bary LEY (*Ж.* 9, 133) eine syrupförmige Säure, die er für identisch mit α-Methyl-β-Ox säure hält. Nur war das Silbersalz amorph. Das Kupfersalz bildete schwer sechsseitige, grüne Tafeln.

4. **α-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Koc Bromisovaleriansäure mit Silberoxyd (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 206), oder mit (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 106); aus Chlorisovaleriansäure und Baryt (SCHL *A.* 141, 322). — Der Aethylester entsteht, neben Oxyisocaprylsäureester, aus O Jodisopropyl und Zink (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 517). — Das Nitril der Säure leicht aus HCN und Isobutyraldehyd. Kocht man dasselbe ³/₄ Stunden lang i dreifachen Volumen concentrirter Salzsäure, so erhält man die freie Säure, we der Lösung durch Aether ausgezogen werden kann (LIPP, *A.* 205, 28). — Rh Tafeln. Schmelzp.: 82° (SCHMIDT, SACHTLEBEN); 83° (LIPP); 86° (LEY, POPOW, 64). Verflüchtigt sich schon bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Zerfällt bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° oder mit ve Schwefelsäure auf 130—140° in Ameisensäure und Isobutyraldehyd. Wird vom säuregemisch zu CO_2, Isobuttersäure (LEY, POPOW) und Isobutyraldehyd (LE 131) oxydirt.

Salze: FITTIG, CLARK; LIPP. — $Na.C_5H_9O_3$. Warzen. — $Mg\bar{A}_2 + 2H_2O$. Ve Prismen; in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz; in heifsem Wasser nicht viel in kaltem (L.). — $Ca\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Verwachsene Nadeln. In heifsem Wasser vie löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Das direkt auskrystallisirte Salz hält (SCHMIDT, SACHTLEBEN), $4H_2O$ (LIPP), von denen aber $2\frac{1}{2}H_2O$ an der Luft entwe $Ba\bar{A}_2$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten undeutlich. — $Zn\bar{A}_2$. Krystallinisch löslich in kaltem Wasser, in heifsem nicht viel leichter. — $Cu\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, Prismen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. — AgĀ. Federförmige Krystalle, schw in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und $C_2H_5.J$ (S Siedep.: 175°.

Valerolaktid $C_5H_8O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Oxyisovaleriansä Rohre auf 200° (S., S.). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol); Schmelzp.: 136°. l in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. Wird von verdün kalien und Ammoniak kaum angegriffen.

Amid $C_5H_9O_2.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung des Nitrils in dem Volumen rauchender Salzsäure über Kalk verdunsten, zieht den Rückstand mit Aether schüttelt die ätherische Lösung mit Soda (LIPP). — Grofse, blättrige Krystalle. Sc 104°. Destillirt unzersetzt (?). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkoho schwerer in Aether.

Nitril $C_4H_7O.CN$. *Bildung.* Entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von ...em Isobutyraldehyd mit absoluter Blausäure. $C_4H_8O + CNH = C_5H_9NO$ (LIPP). — ...l; bleibt bei — 17° flüssig. Spec. Gew. = 0,95612 bei 0°. Fängt bei 135° zu sieden an ...d zerfällt hierbei in HCN und Isobutyraldehyd. Löslich in 5 Vol. Wasser, sehr leicht Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Löst sich leicht in rauchender Salzsäure unter ...dung von Oxyisovaleriansäure-Amid.

α-Aethoxylisovaleriansäure $(CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Man er... ...t den Aethylester $C_3H_6(OC_2H_5).O_2C_2H_5$ aus α-Bromisovaleriansäureester und Na...malkoholat (DUVILLIER, *Bl.* 30, 506). — Das Zinksalz ist harzig, löst sich wenig in ...endem Wasser und schmilzt darin. Es löst sich in Aether.

α-Thiooxyisovaleriansäure $C_5H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* ... α-Bromisovaleriansäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER). — Gleicht ganz der ...hiooxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH.(SH).CO_2H$.

β-Oxyisovaleriansäure (β-Oxyisobutylameisensäure) $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *...dung.* Bei der Oxydation von Dimethylallylcarbinol mit Chromsäuregemisch, in der ...e (M. u. A. SAYTZEW, *A.* 185, 163; *Ж.* 8, 374). — Bei der Oxydation von Isobutyl...essigsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (MILLER, ...00, 273). — *Darstellung.* Man behandelt (je 20 g) Dimethylallylcarbinol mit Chamäleon...ng (54 g $KMnO_4$, 2100 g H_2O) (SCHIROKOW, *Ж.* 11, 410).

Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht mit Wasserdämpfen ...tig. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Aceton oxydirt.

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 12H_2O$. Amorph, in Wasser leicht löslich. Das ...serfreie Salz krystallisirt in kleinen Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich ...asser. — $Zn\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Cu\bar{A}_2$. Hexagonale Ta..., in Wasser leicht löslich; krystallisirt auch rhombisch mit $2H_2O$ (MILLER). — $Ag\bar{A}$. Mono...e Prismen oder Nadeln, sehr beständig, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Siedep.: ... Geht beim Behandeln mit PCl_3 in Dimethylakrylsäureester $C_2H_5.C_5H_7O_2$ über ...LIANIZIN, SAYTZEW, *A.* 197, 73).

... **Säure** $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). Nicht im freien Zustande be...nt. Ihr Anhydrid (Lakton) entsteht beim Kochen der Säure $C_5H_9BrO_2$ (Additions...dukt von HBr an Allylessigsäure $C_5H_8O_2$) mit Wasser (FITTIG, *B.* 13, 955). — Das ...hydrid ist flüssig und siedet bei 206—207°.

...uren $C_6H_{12}O_3$.

... **Leucinsäure** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Leucin und salpetriger ...e (STRECKER, *A.* 68, 55; vgl. GÖSSMANN, *A.* 91, 135). — *Darstellung.* Man leitet ...e kochende, wässerige Lösung von Leucin, die mit Salpetersäure angesäuert ist, salpetrige ...e, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt die rohe Leucinsäure in der Siedehitze mit ...cetat und krystallisirt das Zinksalz aus Alkohol um (WAAGE, *A.* 118, 297).

Säulen oder Nadeln; Schmelzp.: 73°. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht ...ich; sublimirt schon bei 100°. Beim Erhitzen auf 225° und auch bei längerem Er...en auf 100° entsteht ein syrupförmiges, in Wasser unlösliches Anhydrid.

Salze: WAAGE; THUDICHUM, *J.* 1861, 780. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$. ...ige Krystalle (aus Alkohol). — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen; 1 Thl. löst sich bei 16° in ...Thln. Wasser und in 204 Thln. kochendem Wasser, leichter in kochendem Weingeist (W.). ...$b\bar{A}_2$. Rothe Krusten. — $Cu\bar{A}_2$. Schwach blau gefärbte Schüppchen (aus Weingeist). — ... Krystalle, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Leucinimid $C_6H_{11}NO$ siehe S. 300.

α-Oxycapronsäure $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von ...capronsäure (dargestellt durch Erhitzen von Gährungscapronsäure mit Brom auf ...-115°) mit Sodalösung (JELISAFOW, *Ж.* 12, 367; vgl. LEY, *Ж.* 9, 139). — *Darstellung.* ...s dem Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether aus...e Säure wird mit Wasser gekocht, um flüchtige Beimengungen zu entfernen. Dann ...t man die Säure an Baryt und krystallisirt das Barytsalz um.

Strahlig oder kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 60—62° (J.). Verflüchtigt ...icht mit Wasserdämpfen. Bei längerem Erhitzen auf 100° sublimirt ein Theil der ..., der Rest verwandelt sich in ein syrupförmiges Anhydrid, das sich leicht in ...ol, Aether und Alkalien, aber nicht in Wasser löst. Mit Alkalien oder Erden er...geht es in Oxycapronsäure über. Oxycapronsäure wird von Chromsäuregemisch zu Valeraldehyd und Valeriansäure oxydirt (L.). — Die Salze krystallisiren; sie lösen

sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem, in absolutem Alkohol sind sie gar
oder nur sehr wenig löslich (J.).

Das Ammoniaksalz bildet nicht zerfliefsliche Nadeln; es löst sich leicht in Alkoh
Das Natrium- und Kaliumsalz sind seifenartig, zerfliefslich. Sie schmelzen bei 100
lösen sich leicht in Alkohol. — $Mg(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen, ziemlich löslich in
Wasser. — $Ca\bar{A}_2$. — $Ba\bar{A}_2$. Längliche, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 110
Wasser von 16°. — $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, löslich bei 16° in 681
Wasser und in 470 Thln. siedendem Wasser; krystallisirt aus kochendem, wässrigen A
mit $2H_2O$ in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln. Beim Einkochen einer wässrigen
scheiden sich Nadeln des wasserfreien Salzes ab. — $Cu\bar{A}_2$. Mikroskopische, grüne Kr
sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. Krystalldrusen (aus kochendem Wasser).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5.C_6H_{11}O_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln der
mit Alkohol und HCl (JELISAFOW). — Flüssig; leichter als Wasser.

Amid $C_6H_{13}NO_2 = C_6H_{11}O_2.NH_2$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen des Este
concentrirtem, wässrigem Ammoniak (J.). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 140-
Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Aether.

Kommt der α-Oxycapronsäure obige Formel zu, so müsste sie identisch mit I
säure sein.

3. **Oxycapronsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Bromcapronsäure (gebild
Hydrosorbinsäure und HBr) mit Wasser oder mit Sodalösung (FITTIG, *A.* 200,
Dickflüssig; liefert beim Eindampfen der wässrigen Lösung ein öliges Anhydrid, d
nicht in kaltem Wasser löst und erst beim Erwärmen mit viel Wasser wieder
Säure übergeht. — Die Salze sind syrupdicke oder gummiartige Massen, sehr
löslich in Wasser oder Alkohol.

$Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Glasartig; zerfliefst an der Luft. — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Farbloser Niede

4. **α-Oxyisobutylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus
saurem Isovaleraldehyd und rauchender Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, *B.* 7, 11
Blätter. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Isovaleraldehyd und Isovalerian
oxydirt. Schmelzp.: 54—55° (LEY, *Ж.* 9, 136).

Das Zinksalz krystallisirt und löst sich sehr schwer in Wasser. — Das Cadmiu
ist etwas löslicher. — Das Kupfersalz krystallisirt aus Alkohol; in Wasser ist es sehr
löslich. — Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln (LEY).

Nitril (Blausaurer Isovaleraldehyd) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CN$. *Bil*
Aus Isovaleraldehyd und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL). — Oel, leichter als
und darin unlöslich, zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile. Mit Alkoh
Aether mischbar. Giebt an Kalilauge Blausäure ab. Zerfällt mit rauchender
NH_4Cl und α-Oxyisobutylessigsäure.

5. **γ-Oxyisocapronsäure** $(CH_3)_2.C(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anh
(Lakton) dieser Säure entsteht, neben etwas Brenzterebinsäure, bei der Destillati
Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (FITTIG, BREDT, *A.* 200, 58 u. 259) und bei der Oxydati
Isocaprinsäure $(CH_3)_2.CH.C_2H_4.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (BREDT, *B.* 13, 749).

Anhydrid $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2.C\langle{}^{C_2H_4}_{O}\rangle O$. Flüssig; indifferent. Dampfdichte
Leicht löslich in Wasser und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Geht beim Koch
Baryt in γ-Oxyisocapronsäure über.

6. **Diäthoxalsäure** $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entst
oxalsaurem Methyl, Jodäthyl und Zink bei 30—50° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 13
— Aethyloxalsäurechlorid $C_2O_2\langle{}^{OC_2H_5}_{Cl}$ und Zinkäthyl geben Diäthoxalsäureäth
(HENRY, *B.* 5, 949). — *Darstellung.* Trocknes, fein gekörntes, nur wenig amalgamirt
(FITTIG, *A.* 200, 21) wird mit 409 g C_2H_5J und 191 g Oxaläther übergossen und 5 g Zi
und 10 g Aether zugefügt. Man leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen ein un
nach einigen Stunden heifses Wasser hinzu. Man destillirt und entzieht dem Destill
Diäthoxalsäureester durch Ausschütteln mit Aether. Ohne Zinkäthyl ist die Ausbeute g
mehr Zinkäthyl steigert dieselbe nicht (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 451). — Trikline Kr
(HAUSHOFER, *J.* 1877, 719). Schmelzp.: 74,5° (F., D.), 80° (HAUSHOFER). Sublim
50°. Löslich in 2,85 Thln. Wasser bei 17,5° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867
— Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ oxydirt (CHA
SMITH). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entstehen Diäthylketo
Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$. — PCl_5 erzeugt zunächst das Chlorid $C_6H_{11}O_2.Cl$, da
Destilliren in Aethylcrotonsäurechlorid $C_6H_9O.Cl$ übergeht (G., W.).

Salze: GEUTHER, WACKENRODER. — $NH_4.C_6H_{11}O_3$. Blätter. — $BaĀ_2$ (F., D.). Krystallinisch; in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; krystallisirt mit $5H_2O$ in rhombischen Tafeln HAUSHOFER). — $ZnĀ_2$. Schuppen, löslich in 301 Thln. Wasser bei 16° (F., D., Z. 1866, 80); Nadeln, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (G., W.). — $CuĀ_2$. Grünes Pulver. — $AgĀ + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Methylester $CH_3.C_6H_{11}O_3$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,9866 bei 16,5° (FRANKLAND, DUPPA).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_3$. *Darstellung.* Aus Oxaläther, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, 126, 109). — Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,9613 bei 18,7°. Wird durch Basen leicht verseift, ebenso durch rauchende Salzsäure bei 110°. — PCl_3 (oder P_2O_5) erzeugt Aethylcrotonsäureester. — Mit PCl_5 erhält man α-Chlordiäthylessigsäureester. $C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$ (MARKOWNIKOW, B. 6, 1175). — Zinkäthyl erzeugt mit dem Aethylester eine zähe Masse, welche durch Wasser in $Zn(HO)_2$, Diäthoxalsäureester und C_2H_6 zerfällt (FRANKLAND, DUPPA, 135, 29). $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2C_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2.C\langle{}^{OZnC_2H_5}_{CO_2C_2H_5} + C_2H_6$ und $(C_2H_5)_2.C\langle{}^{OZnC_2H_5}_{CO_2C_2H_5} + H_2O = (C_2H_5)_2.C(OH).CO_2C_2H_5 + ZnO + C_2H_6$. — Jod wirkt auf die ätherische Lösung der Zinkverbindung ein und erzeugt C_2H_5J und $(C_6H_{10}O_3.C_2H_5)_2Zn.ZnJ_2$ — eine gummiartige Masse.

Isoamylester $C_5H_{11}.C_6H_{11}O_3$. *Bildung.* Aus oxalsaurem Amyl, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 15). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,93227 bei 13°.

α-Aethyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und Natriumamalgam (WALDSCHMIDT, A. 188,). — Syrup. Geht beim Stehen im trocknen Vacuum in ein Esteranhydrid über. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$.

$Na.C_6H_{11}O_3$. Krystallinisch, zerfließlich. — $Cu.C_6H_{10}O_3$. Blaues Pulver, unlöslich. — $C_6H_{11}O_3$. Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

Säure $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). Nicht in freiem Zustande bekannt. Das Anhydrid (Lakton) $C_6H_{10}O_2$ entsteht beim Kochen von Bromcapronsäure (gebildet durch Anlagern von HBr an Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$) mit Wasser (FITTIG, B. 13, 955). — Flüssig. Siedep.: 220°. Löst sich in Wasser zur neutralen Flüssigkeit und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar.

Säuren $C_7H_{14}O_3$

α-Oxyönanthsäure $CH_3.(CH_2)_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von bromönanthsaurem Kalium mit Wasser auf 140° (HELMS, B. 8, 1169). — Prismen; Schmelzp.: 59—60°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nur das Kupfer- und Silbersalz krystallisiren. Nach LEY (Z. 9, 141) schmilzt die Säure bei 65° und giebt beim Behandeln mit Chromsäuregemisch CO_2, Capronsäure und Capronaldehyd.

Methylester $CH_3.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: 160—165°.

Amid $C_7H_{13}O_2.NH_2$. Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 147°. In heißem Wasser leicht löslich.

Isoamylhydroxalsäure $(C_5H_{11})CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Oxaläther und Isoamyljodid mit granulirtem Zink auf 100° und Zerlegen des Produktes mit Wasser entstehen Isoamylhydroxaläthylester $C_7H_{13}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 200—205°), Aethylisoamyloxalsäureäthylester $C_9H_{17}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 226°) und Diisoamyloxalsäureäthylester $C_{12}H_{23}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 260—264°) (FRANKLAND, DUPPA, Z. 1866, 490). In der wässrigen Lösung bleibt amylhydroxalsaures Zink gelöst. — Die Säure, aus dem Zinksalze abgeschieden, krystallisirt in Schuppen, die bei 60,5° schmelzen.

$Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Große Schuppen in Wasser ziemlich löslich. — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$. Kleine hellblaue Schuppen, in Wasser sehr wenig löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: 203°. Spec. Gew. = 0,9449 bei 13°. Zerlegt man den Aethylester mit Baryt, so erhält man eine Amylhydroxalsäure von öliger Consistenz, deren Calciumsalz krystallinisch und in Wasser löslich ist.

α-Methyläthyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).C\langle{}^{CH_3}_{C_2H_5}.CO_2H$. *Bildung.* Aus Methyläthylacetessigester $CH_3.CO.C\langle{}^{CH_3}_{C_2H_5}.CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (SAUR, A. 188,). — Syrup, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Salzlösungen.

$Na.C_7H_{13}O_3$. (Ueber H_2SO_4 getrocknet). Krystallwarzen. — $CuC_7H_{13}O_3$. Hellblauer, linischer Niederschlag. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wa

4. **Amidotrimethyloxybuttersäure** $C_7H_{15}NO_3 = (NH_2).C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)($

Bildung. Beim Kochen von Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$ mit Bar (HEINTZ, *A.* 192, 329). — Man versetzt, nach einstündigem Kochen, die erkaltete mit soviel $CuSO_4$, dass aller Baryt ausgefällt ist und entzieht dem Niederschla viel kochendes Wasser das Kupfersalz. Letzteres wird mit H_2S zerlegt. — Säure krystallisirt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich (in heifsem nicht v als in kaltem), fast gar nicht, selbst in kochendem, Alkohol. Zerfällt beim Er Wasser und das Laktid $C_7H_{13}NO_2$.

$C_7H_{15}NO_3.HCl$. — $(C_7H_{15}NO_3)_2.H_2SO_4$. Krystalldrusen, löslich in absolutem Alkoh lich in Aether. — $Cu.C_7H_{13}NO_3 + 2H_2O$. Grünblaue Krystallkörnchen. Sehr schw selbst in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei 140—145° in CuO Laktid $C_7H_{13}NO_2$.

Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von sa Blausäurediacetonamin $(C_6H_{13}NO.HCN).HCl$ mit rauchender Salzsäure (HEINTZ 231; 192, 340). — Prismen. Sublimirbar. Schmilzt über 180°. In Wasser ziemli löslich. Wird beim Kochen mit Baryt allmählich in Amidotrimethyloxybuttersäu geführt. — Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ein halbes Molekül HCl. Bei 1 entweicht die absorbirte Salzsäure fast vollständig. — Mit salpetriger Säure ents methyloxybutylaktid $C_7H_{12}O_3 = (OH)C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)<{O \atop CO}$, ein in rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, der sich leicht in Wasser, Alkc Aether löst.

5. **β-Methylpropyläthylenmilchsäure** ${CH_3 \atop C_3H_7}>C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Oxydation von Methylallylpropylcarbinol $(CH_3)(C_3H_7)C(C_3H_5)OH$ (10 g) mit permanganatlösung (42 Thle. $KMnO_4$, 840 ccm H_2O) in der Kälte (ZEM *Ж.* 11, 403). ${CH_3 \atop C_3H_7}>C(OH)(CH_2.CH:CH_2) + O_5 = C_7H_{14}O_3 + CO_2 + H_2O$- - artig. — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Wie ciumsalz. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Kurze Prismen.

6. **β-Diäthyläthylenmilchsäure** $(C_2H_5)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entste Oxalsäure, bei der Oxydation von (je 8 g) Diäthylallylcarbinol $(C_2H_5)_2.C(OH)(CH_2.($ mit Chamäleonlösung (32 g $KMnO_4$, 640 ccm H_2O), in der Kälte (SCHIROKOW, *Ж* = Dünne Nadeln. Schmelzp.: 71—73°.

$Ca(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 110°). Amorph, löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Mikroskopisc

7. **Säure** $C_7H_{14}O_3$. Das Anhydrid (Lakton) dieser im freien Zustande nicht den Säure entsteht bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ (F 13, 955). — Es ist flüssig und siedet bei 203—204°.

7. Säuren $C_8H_{16}O_3$.

1. **α-Oxycaprylsäure** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Man lässt gleich reines, trocknes Oenanthol und wasserfreie Blausäure 24 Stunden in der Kälte st kocht dann ¼ Stunde lang mit dem anderthalbfachen Gewicht Salzsäure (sp = 1,19) (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 103). — Aus α-Bromcaprylsäure und Ba *Ж.* 9, 143). — Grofse Platten. Schmelzp.: 69,5°. In Wasser sehr schwer lösl leicht in Alkohol und Aether. Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf Oenanthol und Ameisensäure. — Das Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2, (und Oenanthsäure (LEY). — Die Salze sind meist schwer löslich, krystallinisch. — A In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{15}O_3$. Siedep.: 229—230° bei 715 mm.

Amid $C_8H_{15}O_2.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. Nitril mit 1½ Thln. (spec. Gew. = 1,19) bei 40° stehen. — Blättchen. Schmelzp.: 150°. In kalten ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

Nitril (blausaures Oenanthol) $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Man lässt gleich Oenanthol und wasserfreie Blausäure in der Kälte stehen, bis eine Probe der keit sich in dem anderthalbfachen Gewicht von HCl (spec. Gew. = 1,19) l Dann verdampft man im Wasserbade (ERLENMEYER, SIGEL). — Oel; spec. Gew. bei 17°. Bleibt bei — 16° flüssig. In Wasser löst es sich etwas, leicht in Alk

...ther. Zerfällt bei 110—115° in seine Bestandtheile. Beim Behandeln mit Kalilauge, in ...r Kälte, wird Blausäure abgespalten. Mit Soda, leichter mit rauch. HCl, geht das Nitril ... das Amid über.

2. Dipropyloxalsäure $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. Nur die **Tetrabromsäure** $...H_{12}Br_4O_3 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$ ist bekannt. Sie entsteht durch Addi...n von Brom an Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3$ (SAYTZEW, *A.* 185, 189). — Krystallinisch ...rrendes Oel.

3. Diisopropyloxalsäure (Oxyisocaprylsäure) $[(CH_3)_2.CH]_2.C(OH).CO_2H$. *Bil...ng.* Aus Oxaläther, Isopropyljodid und Zink, neben α-Oxyisovaleriansäureäthylester ...ARKOWNIKOW, *Z.* 1867, 516). — Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirbar. Schwer ...lich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird vom Chromsäuregemisch ...Diisopropylketon $(C_3H_7)_2CO$ oxydirt. Mit HJ entsteht Isopropyljodid (?). Beim Er...en mit Wasser und einigen Tropfen H_2SO_4 auf 160° erhält man eine bei 85° siedende ...ssigkeit $(C_7H_{14}?)$.

$Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — Das Zinksalz ist ein flockiger Niederschlag.

4. α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behan...n einer kaltgehaltenen Lösung von Diäthylacetessigester $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$, in ...dünntem Alkohol, mit Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der Diäthyloxybutter...re. Das freie Alkali neutralisirt man von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (SCHNAPP, *A.* 201, 65). — Gelblicher Syrup. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Sehr ...roskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Wasser. Bildet ...i längerem Stehen im Vacuum Esteranhydride. Zerfällt bei der Destillation fast glatt ...in Aldehyd und Diäthylessigsäure. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + (C_2H_5)_2.CO_2H$.

$Na.C_8H_{15}O_3 + 6H_2O$. Syrup, erstarrt im Exsiccator zu Blättchen. Fast in jedem Verhältniss ...lich in Wasser und absolutem Alkohol. — $Cu.C_8H_{14}O_3$. Das Natriumsalz giebt mit $CuSO_4$ ...n apfelgrünen, amorphen Niederschlag $[Cu(C_8H_{15}O_3)_2?]$, der sich in Wasser löst. Die wäss...rige Lösung scheidet beim Kochen das basische Salz als dunkelblaues Pulver ab. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. ...ager, amorpher Niederschlag.

...uren $C_9H_{18}O_3$.

Aethylisoamyloxalsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2\\CH_3.CH_2\end{matrix}\Big>C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der ...ylester entsteht aus Oxalsäureäthylester, Jodisoamyl und Zink (siehe Isoamylhydroxal...säure S. 437) (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 6). — Allmählich krystallinisch erstarrendes ... — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$ und $Ag.C_9H_{17}O_3$ sind in Wasser löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_{17}O_3$. Siedep.: 224—225°. Spec. Gew. = 0,9399 bei 13°. ...FRANKLAND und DUPPA halten diese Säure für einen Aethyläther der Isoamylhydroxal...säure $C_5H_{11}.CH(OC_2H_5)CO_2H$.

β-Dipropyläthylenmilchsäure $(C_3H_7)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxy...dation von (je 10 g) Allyldipropylcarbinol $(CH_3.CH_2.CH_2)_2C(OH)(CH_2.CH:CH_2)$ mit Cha...mäleonlösung (27 g $KMnO_4$, 540 g H_2O) (SCHIROKOW, *Ж.* 11, 406). — Syrup, wenig lös...lich in kochendem Wasser. — Das Calciumsalz ist in starker Essigsäure löslich (Unter...schied und Trennung von Oxalsäure). — $Ag.C_9H_{17}O_3$. Prismatische Krystalle.

...ure $C_{12}H_{24}O_3$.

...isoamyloxalsäure $(C_5H_{11})_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Oxalsäureäthylester, Jodiso...amyl und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure) geben Diisoamyloxalsäureäthylester (FRANK...LAND, DUPPA, *A.* 142, 8). — Seidenartige Fasern. Schmelzp.: 122°. Sublimirbar. Unlös...lich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

$Ba(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_{12}H_{23}O_3$. Siedep.: 262°. Spec. Gew. = 0,9137 bei 13°.

...amylester $C_5H_{11}.C_{12}H_{23}O_3$. *Bildung.* Werden äquivalente Mengen von oxal...saurem Isoamylester, Isoamyljodid und Zink gelinde erwärmt und das Produkt mit ...r destillirt, so entsteht Diisoamyloxalsäureisoamylester, neben einem bei 215—220° ...den Ester $C_5H_{11}.C_5H_{11}O_2$ (?). — Siedep.: 280—290°.

...ure $C_{16}H_{32}O_3$.

...mpicolsäure siehe Tampicin (Glukoside).

11. Säure $C_{17}H_{34}O_3$.

Oxymargarinsäure. *Vorkommen.* Frei, neben Palmitin- und Margarinsäure Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). — Man entfernt die beigemengten Säuren durch Fi in alkoholischer Lösung, mit Magnesiumacetat und schlägt dann die Oxymargarin durch alkoholisches Bleiacetat nieder. — Nadelartige Blättchen. Schmelzp.: 80°.

Das Magnesiumsalz krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich i Körnern. — $Ag.C_{17}H_{33}O_3$. Amorphe Flocken.

12. Säuren $C_{18}H_{36}O_3$.

Man kennt nur Bromderivate dieser Säuren, welche sich von der Ricinölsäur Ricinelaïdinsäure ableiten (ULRICH, *Z.* 1867, 545).

1. **Säuren $C_{18}H_{34}Br_2O_3$.** Ricinölsäurebromid. Oel, unlöslich in Wasser, lösl Alkohol und besonders in Aether. Das Brom kann darin nicht gegen Wasserstoff tauscht werden. Zersetzt sich beim Erwärmen. Geht durch alkoholisches Kali in B ricinölsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$ über.

Das Kalium- und Ammoniaksalz sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht l Die anderen Salze sind zähe, klebrige Massen.

Ricinelaïdinsäurebromid. Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem K HBr und Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$.

2. **Säure $C_{18}H_{32}Br_2O_3$.** *Bildung.* Aus Monobromricinölsäure und Brom. Dickflü äufserst unbeständiges Oel. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° stearolsäure.

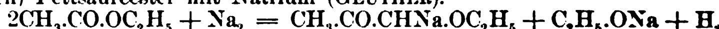
3. **Säure $C_{18}H_{32}Br_4O_3$.** *Bildung.* Aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ und Brom (Ul — Sehr dickflüssiges Oel. Unbeständig. Giebt mit alkoholischem Kali Octylalkoh Ricinstearolsäure (?).

XXIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

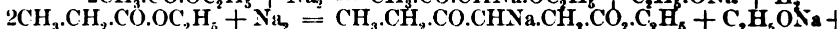
Ebenso wie es ein- und zweiatomige Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ giebt, zerfallen auch die spondirenden Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ in einbasisch-einatomige und einbasisch- atomige. In den ersteren ist ein Sauerstoffatom (aufser der Carboxylgruppe) an ein Kohlenstoffatom (Aldehyd- und Ketonsäuren) oder an zwei Kohlenstoffato bunden (Anhydrosäuren).

Aldehydsäure	Ketonsäure	Anhydrosäure
 $CHO.CO_2H$	 $CH_3.CO.CO_2H$	 $O<^{CH_2}_{CH.CO_2H}$
Glyoxalsäure	Brenztraubensäure	Epihydrincarbonsäure.

Die Aldehydsäuren sind einbasische Säuren, die aber gleichzeitig alle ty Reaktionen der Aldehyde zeigen. — Die Ketonsäuren entstehen beim Behand (gesättigten) Fettsäureester mit Natrium (GEUTHER).



$$2CH_3.CO.OC_2H_5 + Na_2 = CH_3.CO.CHNa.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa + H_2$$



$$2CH_3.CH_2.CO.OC_2H_5 + Na_2 = CH_3.CH_2.CO.CHNa.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa + $$

Sie entstehen ferner beim Behandeln der Säurecyanide $C_nH_{2n-1}O.CN$ mit H der Wärme. $CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl$. Beim O in der Kälte bilden sich zunächst die Amide dieser Säuren. $CH_3.CO.CN + H_2O =$ $CO.CO.NH_2$.

Ketonsäuren, in denen ein oder zwei hydrogenisirte Kohlenstoffatome zw zwei CO-Gruppen stehen, existiren nicht im freien Zustande. Man kennt nur Ester: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Durch die beiderse findlichen sauren Gruppen (R.CO— und —CO_2R) ist der Wasserstoff an jenem K stoffatome leicht vertretbar. Beide Wasserstoffatome können gegen Metalle oder ausgetauscht werden, aber nur stufenweise, ein Atom nach dem andern. Mit N erhält man z. B. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$, doch kann direkt nicht mehr als ein Na atom eingeführt werden. Aus dem Natriumsalz lassen sich durch doppelte Umsetz Salze der anderen Basen gewinnen, und beim Behandeln mit Jodüren wird das N durch Alkyle vertreten $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CH_3J = CH_3.CO.CH(CH_3).CO$ In diesen substituirten Ketonsäuren lässt sich nun abermals ein Natriumatom oc Alkyl einführen: man erhält zweifach-substituirte Ketonsäuren. $CH_3.CO.C(CH_3)N$ C_2H_5; $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Auf Letztere ist Natrium ohne Wirkung Ester der Ketonsäuren zerfallen beim Behandeln mit Baryt (oder sehr verdünnte lauge) in CO_2, Alkohol und Ketone: $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 +$

$.CO.CH(C_2H_5)_2$. Mit Natriumalkoholat geben die freien, sowie monosubstituirurester zunächst das Natriumsalz: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaC_2H_5O = CH_3$. $O_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen mit überschüssiger, sehr concentrirter, r Kalilauge tritt Spaltung ein in Alkohol und 2 Mol. Fettsäure. $CH_3.CO$. $)_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + CH(C_2H_5)_2.CO_2K + C_2H_5.OH$ (WISLICENUS,).

ersetzt leicht den Wasserstoff der $CO.CH_2.CO_2R$-Gruppe. Aus $CH_3CO.CH_2$. ntsteht $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$; aus $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ entsteht CH_3. $I_5).CO_2.C_2H_5$.

horsuperchlorid wirkt nicht nur auf die Carboxylgruppe, sondern auch) ein. Mit Acetylessigäther z. B. erhält man zunächst (wahrscheinlich): CH_3. $.C_2H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_2.COCl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene liert aber im Momente der Bildung sofort Salzsäure: $CH_3.CCl_2.CH_2.COCl -$ $l_2:CCl.CH_2.COCl$ und $= CH_3.CCl:CH.COCl$ (GEUTHER). Ebenso verhalten ter der substituirten Ketonsäuren (DEMARÇAY, *B.* 10, 732).

Ammoniak bewirkt nicht nur die Bildung von Amiden der Ketonsäuren, ert sich auch direkt an die Ester an, unter Wasserabscheidung. $C_2H_3O.CH(C_2H_5)$. $+ NH_3 = C_2H_5.OH + C_2H_3O.CH(C_2H_5).CONH_2$ und $= C_6H_{13}NO_2 + H_2O$

noalkylirten Acetessigäther liefern mit Brom leicht Substitutionsprodukte. Aus ssigäther entstehen: $CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$ und $CH_2Br.CO.CBr(CH_3)$. Bleiben die Produkte mit der gleichzeitig entstandenen Bromwasserstoffsäure den sich selbst überlassen, so tritt Spaltung, unter Bildung von gebromten n.

$O.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HBr = CH_3.CO.CHBr(CH_3) + CO_2 + C_2H_5Br$.

$O.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HBr = CH_2Br.CO.CHBr(CH_3) + CO_2 + C_2H_5Br$.

nan zu einer Zeit, wo die Spaltung der gebromten Acetäther durch HBr noch ändige ist, dem Gemenge alkoholische Kalilauge hinzu, so entzieht diese das t aber zugleich reducirend:

$H_3.CO.CHBr(CH_3) + H_2O = C_4H_6O_2$ (Tetrolsäure) $+ HBr + 4H$.

$.Br.CO.CHBr(CH_3) + 2H_2O = C_4H_4O_3$ (Oxytetrolsäure) $+ 2HBr + 4H$.

rhält also Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-4}O_3$. Der Wasserstoff wird bei tion nicht frei, weil er von den gebromten Acetäthern gebunden wird.

$Br(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2 + 2H_2O = CH_3.CH(OH).C(OH)CH_3.CO_2H + C_2H_5(OH)$
Dimethylglycerinsäure.

$I_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2 = CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HBr$.

r, *Bl.* 33, 516.)

naloge Bildungsweise von Säuren durch Behandeln von dialkylirten Acetmit Brom und alkoholischem Kali gelingt nicht (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 577).

äuren, wie z. B. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ existiren im freien Zustande und Basen beständig. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in schwach alkohoung, gehen alle Ketonsäuren in Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ über.

nhydrosäuren scheinen schwerer reducirt zu werden. Die Epihydrinre wird z. B. von Natriumamalgam nicht angegriffen.

$_2H_2O_3$.

alsäure $CHO.CO_2H$ s. Oxalsäure.

$C_3H_4O_3$.

lmilchsäure $CH(OH):CH.CO_2H$ (oder wahrscheinlicher $CHO.CH_2.CO_2H$). Beim Kochen von β-Chlorakrylsäureester mit Baryt, neben Malonsäure $C_3H_4O_4$ ISCHOFF, *A.* 179, 91). — Sehr unbeständige Säure, geht leicht in Malonsäure $I_4O_3 + H_2O = C_3H_4O_4$ (Malonsäure) $+ C_3H_6O_3$ (Aethylenmilchsäure?).

crylsäure (Glycidsäure). *Bildung.* Beim Schütteln von α-Chlormilchsäure $HCl.CO_2H$ mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte (MELIKOW, *B.* 13, 271) aus β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 458). — äure ist flüssig, stark sauer. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und hbar. Ihr Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute an. Sie verdirekt mit Wasser zu Glycerinsäure $C_3H_6O_4$; mit rauchender Salzsäure zu hsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (Schmelzp.: 78—79°); mit NH_3 zu Amidomilch-

$_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure) (E.). — $K.C_3H_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Kugel- oder e Krystallaggregate. Zersetzt sich oberhalb 80°. — Das Calciumsalz ist in

löst und im Vacuum verdunstet (GRIMAUX, *Bl.* 21, 391). — **Monokline Tafeln** (B *J.* 1879, 609), die an der Luft verwittern; schmilzt wasserfrei bei 89—91° (WICHE 93° (CLERMONT). Löslich in Wasser und Aether. Wird von Silberoxyd, in der Mesoxalsäure (?) übergeführt; NH_3 erzeugt Imidobrenztraubensäure. — Mi entsteht Tartronsäure $C_3H_4O_5$ (GRIMAUX, *B.* 10, 903).

Tribrombrenztraubensäure $C_3HBr_3O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Ein von Brom auf eine wässrige Lösung von Brenztraubensäure (oder Milchsäure) (GRIMAUX, *Bl.* 21, 393). Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Milchsäu entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO, *Ж.* 8, 125). — Blättchen; Sc 104°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Wenig löslich in kaltem Wass leicht in heifsem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Ammon Bleizucker sofort in Bromoform und Oxalsäure. $C_3HBr_3O_3 + H_2O = CHBr_3 +$ Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein.

Aethylester $C_2H_5.C_3Br_3O_3$. Grofse, rhombische Prismen (aus Aether). Sc 95—97°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in leicht in Aether (KLIMENKO).

Thiobrenztraubensäure $C_3H_4O_2S.C_3H_4O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten in Brenztraubensäure fällt ein Pulver $C_6H_8O_5S$ heraus (BÖTTINGER, *A.* 188, Aeufserst leicht löslich in Wasser; schmilzt unter Zersetzung bei 87°. Zerfä Kochen mit Wasser, unter Bildung von H_2S und Brenztraubensäure. Beim Ko HJ wird Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$ gebildet.

3. **Akrylcolloïde** $(C_3H_4O_3)_x$. Siehe S. 361.

3. Säuren $C_4H_6O_3$.

1. **Oxycrotonsäure** $CH_2:C(CO_2H).CH_2(OH)$ (?). *Bildung.* α-Epidichlorhydrin CH_2Cl wird mit KCy und Alkohol gekocht und die gebildeten Cyanüre durch zerlegt. Man erhält Tricarballylsäure und wenig Oxycrotonsäure, wel durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker trennt. Tricarballylsäure Oxycrotonsäure bleibt in Lösung (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + KCy = CH$ $CH_2Cl + KCl$ und $C_3H_4Cl.CN + 3H_2O = C_4H_6O_3 + NH_3 + ClH$. — Syrup.

Das Baryumsalz ist ein Syrup; das Bleisalz krystallisirt in breiten Nadeln. — A Käsiger Niederschlag.

2. **Epihydrincarbonsäure** $CH_2.CH.CH_2.CO_2H$ (mit .O. über $CH_2.CH$). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und KCy wird Epihydrincyanid bereitet und dieses durch Säuren zerlegt (PAZSCH [2] 1, 82). — *Darstellung.* Man giefst 20 g Epichlorhydrin in die Lösung von 15 freiem) Cyankalium in 60 g Wasser und kühlt ab. Das ausgeschiedene Epihydrincy man mit roher, rauchender Salzsäure (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 295). — Lange leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Schmelzp.: 225°. Verbindet mit Chloracetyl, $NaHSO_3$ oder HCl. Natriumamalgam, sowie Zinn und Salzs ohne Wirkung. Mit HJ entsteht bei 160° Buttersäure.

Das Bleisalz wird durch Fällung in breiten Blättchen erhalten. — $Ag.C_4H_5O_3$ schlag.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_5O_3$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin, Chlorameisen (einprocentigem) Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2225). $C_3H_5ClO + Cl.CO_2.C_2$ $= 2NaCl + C_4H_5O_3.C_2H_5$. — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145—1 Gew. = 0,9931 bei 21,5°. Zerfällt durch concentrirte Kalilauge in CO_2, Wein Allylalkohol.

Nitril (Epicyanhydrin) $C_3H_5O.CN$. Breite Prismen. Schmelzp.: 162° löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser und Alkohol.

3. **Itabrenztraubensäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Itaweinsäur (WILM, *A.* 141, 37). — Zähflüssig, unzersetzt flüchtig, sehr leicht löslich in W Alkohol.

$Ba(C_4H_5O_3)_2$ (bei 100°). Amorph, glasig. — $Pb(C_4H_5O_3)_2$. Amorph; ist nach den sehr schwer löslich in Wasser.

4. **Propionylameisensäure** $CH_3.CH_2.CO.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht beim von Propionylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121). $CH_3.C$ $+ 2H_2O + HCl = CH_3.CH_2.CO.CO_2H + NH_4Cl$. — *Darstellung.* Gut gekühlt nylcyanid wird mit der 1 Mol. H_2O entsprechenden Menge höchst concentrirter Sal setzt und das nach einiger Zeit erstarrte Gemisch ½—1 Stunde lang mit Salzsäure (= 1,10) erwärmt. Die freie Säure wird durch Aether ausgezogen und von etwas be

säure, durch Fraktioniren im Vacuum, befreit. — Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet tzt bei 74—78° (bei 25 mm). Spec. Gew. = 1,200 bei 17,5°. Wird von Natrium-m in α-Oxybuttersäure übergeführt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. $(C_4H_5O_3)_2$ + H_2O. Kleine, flache Prismen; in Wasser nicht leicht löslich. — AgĀ. mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Scheidet beim Kochen mit Wasser ab.

nid $C_4H_5O.NH_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Propionylcyanid mit rauchen-säure in der Kälte (CLAISEN, MORITZ). — Flache Prismen und Blättchen (aus Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in

etylessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ (GEUTHER, *J.* 1863, 323; *Z.* 1866, 5; WISLI-*A.* 186, 161).

rkommen. Gebunden, wahrscheinlich als Natriumsalz, im Harn bei Diabetes s (GEUTHER; RUPSTEIN, *Fr.* 14, 419). Bei der Zersetzung des Salzes erscheint Aceton im Harne. — *Bildung.* Natrium wirkt auf Essigsäureester nach der ng ein: $2CH_3.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na + H_2$. thylacetat entsteht $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$ u. s. w. Durch Zerlegen der Natrium-ung mit Essigsäure gewinnt man den freien Acetessigester.

thylester $CH_3.C_4H_5O_3$ (BRANDES, *Z.* 1866, 454). — Siedep.: 169—170° (cor.); ew. = 1,037 bei 9°. Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelkirschroth. Zerfällt beim mit starken Basen oder Säuren in CO_2, Aceton und Holzgeist.

$I_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen damit , Aceton und Holzgeist. In Aether schwer löslich, leichter in alkoholhaltigem. Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 170° destilliren Methylacetat und acetessig-Methyl über. — $Cu(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$ wird durch Lösen von acetessigsaurem in Barytwasser und Hinzufügen von Kupferacetat erhalten. — Blassgrüne Krys-hwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

thylester $C_2H_5.C_4H_5O_3$. *Darstellung.* Zu einem Kilo reinem (wiederholt über destillirtem) Essigäther giebt man 100 g Natrium in erbsengroßen Stücken. Lässt die twickelung nach, so erhitzt man (noch 2—2½ Stunden lang) im Wasserbade (am bis zur völligen Lösung des Metalls. In die noch warme Masse werden 550 g 50 pro-Essigsäure und nach dem Erkalten ½ Liter Wasser zugegossen. Man schüttelt, hebt Schicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser und destillirt zunächst aus dem Wasserbade über freiem Feuer. Man fängt von 100—130°, 130—165°, 165—175°, 175—185°, 00° auf und fraktionirt dreimal. Ausbeute: höchstens 175 g von 175—185° siedendes . Das unter 100° Siedende, durch Kochsalzlösung vom Alkohol befreit und über $CaCl_2$ rt, liefert 350—400 g reinen Essigäther zurück (CONRAD, *A.* 186, 214). — Siedep.: cor.); spec. Gew. = 1,03 bei 5° (GEUTHER). Siedep.: 180,6—181,2° bei 754 mm; ew. = 1,0256 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 27). Färbt sich enchlorid violett. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in CO_2, Aceton, Weingeist sig Essigsäure. Natriumamalgam reducirt zu β-Oxybuttersäure. — Mit PCl_5 er-n die Chloride zweier Chlorcrotonsäuren: $CH_3:CCl.CH_2.COCl$ und $CH_3.CCl:CH$. — Verdünnte Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure LING, OPPENHEIM, *B.* 9, 1098). — Beim Erhitzen mit Anilin werden Aceton, und Diphenylharnstoff $CO.(N.C_6H_5.H)_2$ gebildet (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, — Beim Behandeln mit Jodallyl und Zink entstehen Allyl- und Diallylacetessig-). HOFMANN, *A.* 201, 85). — Acetessigester verhält sich gegen Basen wie eine che Säure.

$C_6H_9O_3$. *Bildung:* Aus Essigäther und Natrium; entsteht auch aus Essigäther und alkoholat bei 130° (GEUTHER, *Z.* 1868, 652); oder aus Acetylessigester und Natrium triumalkoholat. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na.C_2H_5O = CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + C_2H_6O$. ester nimmt nur ein Atom Natrium auf (WISLICENUS). — *Darstellung:* Man löst Natrium in 100 Thln. absolutem Alkohol, giefst das gleiche Volumen wasserfreien hinzu und hierauf allmählich ein Gemisch von 56,5 Thln. Acetessigester und 56,5 Thln. Aethers. Man schüttelt nun heftig mit 2 Thln. Wasser und saugt die gefällte Natrium-ng ab. Dieselbe wird im Vacuum getrocknet. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter re und gewinnt daraus durch Destillation wieder Acetessigester (HARROW, *A.* 201, 143). e Nadeln, wenig löslich in Aether. Zersetzt sich an feuchter Luft; zerfällt beim Er-ir sich oder mit Natriumalkoholat in Aceton, Soda, Acetessigester, Natriumacetat und etsaures Natrium. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 100—200° werden Acet-r und Essigester gebildet. Mit CH_3J, C_2H_5J u. s. w. entstehen Methylacetessigester Mit Chloressigester erhält man Acetylbernsteinsäureester $CH_3.CO.CH\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$.

Jod erzeugt Diacetylbernsteinsäureester $\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5 \\ CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. Chloroform liefert uvitinsäureester $C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$. — $Mg.(C_6H_9O_3)_2$. Entsteht beim Fällen von Acet mit Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak. — Krystallisirt aus einem Gemisch vo und Aether in Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (CONRAD, *A.* 188, Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser löslich. — $Hg(C_6H_9O_3)_2$ wird aus dem N und Sublimat gewonnen. Amorph, unlöslich (LIPPMANN, *Z.* 1869, 29; vgl. HELLON HEIM, *B.* 10, 701). — $Al(C_6H_9O_3)_3$. Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, sehr leicht Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 76° und sublimirt unzersetzt. — Co(Rosenrother Niederschlag, löslich in heißem Benzol und Aether. — $Ni(C_6H_9O_3)_2$. schwammiger Niederschlag. — $Cu(C_6H_9O_3)_2$. *Bildung:* Aus Acetessigester und a lischem Kupfervitriol. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Benzol, Aether, kohol und daraus in grünen Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 182° und sublimirt bei 178°.

Chloracetessigester $C_2H_3O.CHCl.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Acetessig 1 Mol. $SO_2.Cl_2$ (ALLIHN, *B.* 11, 568) $C_4H_5O_3.C_2H_5 + SO_2Cl_2 = C_4H_4ClO_3.C_2H$ $+ SO_2$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,19 bei 14° (gegen Wasser von Geht durch mehr $SO_2.Cl_2$ in Dichloracetessigester über. Alkoholisches Kali Chloressigsäure ab.

Metallsalze. Man stellt sie dar durch Schütteln von Acetmonochloressigeste moniakalischen Metallsalzlösungen. Das Kupfersalz ist am beständigsten. Das Met in diesen Salzen das neben dem Chlor noch vorhandene Wasserstoffatom: Acetdichl liefert keine Metallsalze (ALLIHN, *B.* 12, 1298). — $Mg(C_6H_8ClO_3)_2$. Weißes Pul löslich in heißem Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. — $Co(C_6H_8ClO$ rosenrothes Pulver. — $Ni(C_6H_8ClO_3)_2$. Hellgrünes Pulver. — $Cu(C_6H_8ClO_3)_2$. Grü krystallisirt aus CS_2 in grünen, vierseitigen Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Aceton.

Dichloracetessigester $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einl Chlor in Acetessigsäureester (CONRAD, *A.* 186, 232). — Siedep.: 205—207°; s = 1,293 bei 16° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Erhitzen mit verdün säure auf 170—180° in CO_2, Alkohol und Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$. spaltet in Essigsäure und Dichloressigester.

Dichloracetessigsaures Isoamyl siehe S. 447.

Dibromacetessigesterbromid $CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5.Br_2$. *Bildung.* essigester und Brom (CONRAD). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 21° (gegen Wasser von 17,5°). — Beim Bromiren von Acetessigester in ätherisch entsteht zunächst öliges, nicht flüchtiges Bromid $(CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5).Br_2$ (L *Z.* 1869, 29).

Nitrosoacetessigester $C_6H_9NO_4$. *Bildung.* Eine Lösung von Acetes sehr verdünnter Kalilauge wird mit Kaliumnitrit vermischt und unter A verd. H_2SO_4 hinzugefügt. Man übersättigt mit Kali, säuert mit H_2SO_4 an und mit Aether aus (V. MEYER, *B.* 10, 2076). $C_6H_{10}O_3 + NHO_2 = C_6H_9NO_4 +$ Säulen (aus Chloroform). Schmelzp.: 52—54°. Aeußerst leicht löslich in Alkoh $CHCl_3$; schwieriger in Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reagirt s von Chloracetyl nicht angegriffen. Mit Phenol und conc. H_2SO_4 entsteht ein rothe Lösung (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 320).

Amidoacetessigester $C_6H_{11}NO_2 = C_2H_3O.CH(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildu* Einleiten von trocknem Ammoniak in Acetessigester (PRECHT, *B.* 11, 1194). dicke, monokline Prismen. Schmelzp.: 25—37°. Nicht flüchtig; unlöslich in W jedem Verhältnisse löslich in Alkohol oder Aether. Sehr zerfließlich.

Thiocarbacetessigester $C_7H_8SO_3 = C_2H_3O.C(CS).CO_2.C_2H_5$. *Bildu* Erhitzen von Acetessigester mit CS_2 und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° kochen des Produktes mit Alkohol. $C_6H_{10}O_3 + CS_2 + PbO = C_7H_8SO_3 + Pb$ (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 703). — Kleine, strohgelbe Nadeln. Wird bei 1 und schmilzt bei 156—162°.

Thiorufinsäure $C_{10}H_{14}S_3O_4 = C_2H_3O.C\begin{cases} CS_2.H \\ CSO.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{cases}$. *Bildung.* Man Natriumsalz $C_{10}H_{13}NaS_3O_4$ beim Uebergießen von rohem (natriumalkoholathalt triumacetessigester mit Schwefelkohlenstoff und Waschen des Niederschlages m Wasser (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701). $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CS_2$ =

a).$CO_2C_2H_5$ und dieses verbindet sich mit xanthogensaurem Natrium zu $C_{10}H_{15}NaS_2O_4$.
H(CS,Na).$CO_2.C_2H_5$ + $C_3H_5O.CS_2Na$ = $C_{10}H_{15}S_2O_4.Na$ + NaHS.
freie Säure (aus dem Natriumsalz mit HCl gefällt) bildet dunkelorangerothe
. In Wasser kaum löslich, sehr leicht in Alkohol oder Essigsäure. Letztere zersetzen sich beim Kochen.

$_1H_{16}S_2O_4$. Ziegelfarbene Nadeln; beim Kochen mit Natron entweicht Alkohol, und das Natriumsalz einer orangerothen, in Wasser sehr leicht löslichen, Säure.

essigsäureisobutylester $C_4H_9.C_4H_5O_3$. *Bildung.* Aus essigsaurem Isobutyl um (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* 9, 1097). — Siedep.: 202—206°; spec. Gew. bei 0°; = 0,932 bei 23°.

essigsäureisoamylester $C_5H_{11}.C_4H_5O_3$. *Bildung.* Aus essigsaurem Isoamyl ium (CONRAD, *A.* 186, 228). — Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,954 bei 10° asser von 17,5°). — Geht beim Behandeln mit Chlor in

loracetessigsaures Isoamyl $C_2H_3O.CCl_2.CO_2.C_5H_{11}$ über (CONRAD, *A.* 186, elig.

$C_5H_8O_3$.

tylacetessigsäure (α-Acetylpropionsäure) $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.H$. *Bil-* ie Ester entstehen aus Natriumacetessigester und Jodmethyl.

ylester $CH_3.C_5H_7O_3$ (BRANDES, *Z.* 1866, 458). *Darstellung.* Die substituirten er werden am zweckmäfsigsten so dargestellt, dass man die theoretische Menge Na- er 10—12fachen Menge (käuflichen) absoluten Alkohols löst, nach eingetretener Ab- en Acetessigester und unmittelbar darauf die organische Halogenverbindung (CH_3J fügt. Man giebt von Letzterer bis zu neutraler Reaction hinzu, destillirt den meisten Wasserbade ab und fügt zum Rückstande Wasser, bis alles Natriumhaloïd gelöst ist LIMPACH, *A.* 192, 153). — Siedep.: 177,4° (cor.); spec. Gew. = 1,020 bei 9°. Eisenchlorid eine violettrothe Färbung.

ylester $C_2H_5.C_5H_7O_3$. Siedep.: 186,8; spec. Gew. = 1,009 bei 6°. Färbt sich chlorid tief blau (GEUTHER, *J.* 1865, 303). — Wird von Natriumamalgam in -Oxybuttersäure übergeführt (ROHRBECK, *A.* 188, 231). Zerfällt mit Kali in CO_2 und Methyläthylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_3$ (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, bt in überschüssiger, verdünnter, wässriger Kalilauge gelöst mit Kaliumnitrit efelsäure Nitrosomethyläthylketon (MEYER). $C_2H_3O.CH(CH_3)CO_2.C_2H_5$ $C_2H_3O.C(NO)(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.CO.CH(NO)CH_3$. an alkoholisches Kali (nur 1 Mol.) an, so wird α-Nitrosopropionsäureester

etylpropionsäure (Levulinsäure) $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.
ung. Beim Kochen von Acetylbernsteinsäureester mit dem doppelten Volumen Salzsäure, neben wenig Bernsteinsäure (CONRAD, *A.* 188, 222). $C_2H_3O.CH$. $.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + CO_2 + C_2H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$. — Bei m Kochen von Levulose, Inulin, Rohrzucker (GROTE, TOLLENS, *A.* 175, 181), er, geschliffenem Tannenholz, Carragheenmoos (BENTE, *B.* 8, 416), oder links- , arabischen Gummi (BENTE, *B.* 9, 1157) mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Levulose) = $C_5H_8O_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) + H_2O. Glukose giebt keine ure. — *Darstellung.* Ein Gemisch von 500 g Rohrzucker, 1 Liter Wasser und he Salzsäure wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch braune, flockige h bilden. Dann verdunstet man die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade und en Rückstand wiederholt mit Aether. Der Aether wird abgedunstet und der Rück- lirt (CONRAD, *B.* 11, 2178). — Blättchen; Schmelzp.: 32,5—33°. Siedep.: 239°; = 1,135 bei 15° (C.). Zerfliefslich; wird von Brom in der Kälte nicht ange- sicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Bei der Oxydation mit Chrom- ch entstehen hauptsächlich nur CO_2 und Essigsäure. Beim Erhitzen mit ver- alpetersäure werden aber CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure, asäure erhalten (TOLLENS, *B.* 12, 334).

: NÖLDECKE, *A.* 147, 228. — $K.C_5H_7O_3$ (über Schwefelsäure). Sehr zerfliefsliche $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, sehr löslich in Wasser (TOLLENS, GROTE; CONRAD). $O_3)_2$ (bei 97° getrocknet). Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in Wasser und - $Cu(C_5H_7O_3)_2$. Krystallinisch. — $AgC_5H_7O_3$ (charakteristisch). Krystallinischer g. krystallisirt aus Wasser in Blättchen; löslich in 150 Thln. Wasser bei 17° (T., Gr.). fficient = 0,87 bei 20°, = 0,89 bei 22° CONRAD, *B.* 11, 2179).

rlester $C_2H_5.C_5H_7O_3$. Siedep.: 203—205° (C., *A.* 188, 225).

3. **Säure aus Muconsäure** (?). *Bildung.* Beim Kochen von Muconsäure C mit Baryt neben CO_2, Essigsäure und Bernsteinsäure (LIMPRICHT, 165, 276). C₆H $H_2O = C_5H_8O_3 + CO_2$.

4. **Chlorangelaktinsäure** $C_5H_7ClO_3 = CH_3.CCl:CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung* Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_7Cl_3O_3$ (S. 433) mit Zink und Salzsäure (PINNER, Bis *A.* 179, 100). — Krystallinisch; Schmelzp.: 116—116,5°. Leicht löslich in Wasser, geist und Aether, schwer in C_6H_6, $CHCl_3$, CS_2. Verbindet sich direkt mit (2 At.) (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1496).

$Zn\bar{A}_2$. In Wasser leicht löslich. — $Cu\bar{A}_2$. Hellblaues Pulver, in Wasser und fast unlöslich. — $Ag\bar{A}$. Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_6ClO_3$. Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 2

Isobutylester $C_4H_9.C_5H_6ClO_3$. Oel; Siedep.: 235—240°.

Chlorid. Beim Behandeln von Chlorangelaktinsäure mit 2 Mol. PCl_5 entst Chlorid der Dichlorangelikasäure $C_5H_5Cl_2O.Cl$.

5. **Säuren** $C_5H_4Cl_4O_3$ und $C_5H_4Br_4O_3$, Additionsprodukte von Chlor oder Br Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$.

5. Säuren $C_6H_{10}O_3$.

1. **Dimethylacetessigsäureester** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus triumverbindung des Methylacetessigesters und Jodmethyl (FRANKLAND, DUPPA, 328). — Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,9913 bei 16°. Wird von Kalilauge l von Barytwasser leicht zersetzt in Alkohol, CO_2 und Methylisopropylketon.

2. **Aethylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.H$.

Methylester $CH_3.C_6H_9O_3$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigsäuremethylest Jodäthyl (BRANDES, *Z.* 1866, 457). — Siedep.: 189,7° (cor.); spec. Gew. = 0,995 Lässt man den Ester mit 4 Vol. concentrirtem Ammoniak 14 Tage lang ste scheidet sich ein Oel $C_7H_{13}NO_2$ ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit gieb Stehen über Schwefelsäure Krystalle von $C_5H_9NO_2$.

Das Oel $C_7H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 - H_2O$ ist vielleicht Aethyl äthylidenessigester $CH_3.C(NH).CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Es löst sich nicht in leicht in Alkohol und Aether und verdickt sich an der Luft.

Die Krystalle $C_5H_9NO_2 = CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 - C_2H_5.OH$ bestehen au glänzenden Nadeln, die nach Acetamid riechen und bei 82—83° schmelzen. — geführte Formel ist sehr unwahrscheinlich. Vermuthlich wirkt das Ammoniak n Gleichung: $CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 = CH_3.OH + C_6H_9O_2.NH_2$ und die Krystalle si das **Amid der Aethylacetessigsäure** (siehe unten).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_9O_3$ (GEUTHER, *J.* 1863, 324; FRANKLAND, DUPPA, 215; WISLICENUS, *A.* 186, 187). — *Darstellung:* MILLER, *A.* 200, 281. — Siedep.: 196° (cor. 198°); spec. Gew. = 0,998 bei 12° (G.); = 0,9834 bei 16° (F., D.). In fast unlöslich. Färbt sich mit Eisenchlorid blau; zerfällt mit Baryt oder alkoh Kali leicht in Alkohol, CO_2 und Methylpropylketon $CH_3.CO.CH_2.C_2H_5$. — Natri sich unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von $C_2H_3O.CO.C(C_2H_5)Na.C$ Dasselbe Natriumsalz entsteht aus Aethylacetessigester und Natriumalkoholat, Kälte (W.). Erhitzt man aber Aethylacetessigester mit trocknem Natrium so tritt Spaltung in Essigäther und Buttersäureester (Aethylessigsäureät ein. $C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + (C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2$ neben werden kohlensaures, essigsaures und buttersaures Natrium erhalten, ab dehydracetsaures Salz (W.). Durch Natriumamalgam geht Aethylacetessigester in α-*β*-Oxybuttersäure über. Giebt in Kali gelöst, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, somethylpropylketon (V. MEYER).

Ammoniakderivate (GEUTHER). Aus Aethylacetessigester und conc. Am entstehen, in der Kälte, der in Wasser unlösliche Imidosäureäthylester C₈ (= $C_2H_5.C_6H_9O_3 + NH_3 - H_2O$) und das in Wasser lösliche Amid $C_6H_{11}NO_2$ (= $C_6H_9O_3 + NH_3 - C_2H_5.OH$).

Der **Imidoäthylidenäthylessigester** $CH_3.C(NH).CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (?) kry in monoklinen Tafeln, die bei 59,5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Riecht pfeffermünzartig. Zerfällt mit Wasser, rascher mit verdünnter Salzsäure Kälte, in Ammoniak und Aethylacetessigester (GEUTHER, *Z.* 1871, 247).

Amid der Aethylacetessigsäure $C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO.NH_2$. Löslich in und Aether. Schmelzp.: 90°. Sublimirt bei 100° in langen Nadeln. Entsteht au

des Imidsäureesters mit Wasser auf 100—130° (GEUTHER, Z. 1071, 247). , + H_2O = NH_3 + $C_2H_5.C_8H_9O_3$ = C_2H_5OH + $C_8H_8O_2.NH_2$. — Erhitzt man tessigester mit 4—5 Vol. conc. Ammoniak auf 100—120°, so erhält man CO_2. opylketon und Diäthylacetessigester $C_{10}H_{18}O_3$. Da dieselben Produkte beim vom (unlöslichen) Imidsäureester entstehen, so hat man wahrscheinlich C_2H_5. - NH_3 = $C_8H_{15}NO_2$ + H_2O; $C_8H_{15}NO_2$ + $C_2H_5.C_6H_9O_3$ = $C_2H_5.C_6H_8(C_2H_5)O_3$ NO_2 und $C_8H_{11}NO_2$ + H_2O = CO_2 + $CH_3.CO.C_3H_7$ + NH_3.

mylester $C_5H_{11}.C_6H_9O_3$ (CONRAD, A. 186, 228). Siedep.: 233—236°; spec. Gew. bei 26° (gegen Wasser von 17,5°). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

ochloräthylacetessigsäure (CONRAD, A. 186, 241).

hylester $C_2H_3O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in tessigester. — Siedet unter Zersetzung bei 215—220°. Zerfällt beim Erhitzen innter Salzsäure auf 180° in CO_2, Alkohol und Methylchlorpropylketon $Cl.CO.CH_3$.

mylester $C_2H_3O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_5H_{11}$. Flüssig.

pionylpropionsäure $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethyl- $H_5.C_6H_9O_3$ entsteht aus Propionsäureester und Natrium (OPPENHEIM, HELLON, 9). — Siedep.: 199°; spec. Gew. = 0,9948 bei 0°, = 0,9827 bei 15°. Verbindet mit Quecksilberoxyd. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

hydrosorbinsäure. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dibromcapronsäure aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit Wasser (FITTIG, A. 200, 57). Das Reaktions- wird durch Destillation mit Wasser von Sorbinsäure befreit und dann der Rück- Aether ausgeschüttelt. - Flüssig.

$H_9O_3)_2$ + $1^1/_2H_2O$. Blättchen.

a $C_7H_{12}O_3$.

hyläthylacetessigsäureäthylester $CH_3.CO.C\langle^{CH_3}_{C_2H_5}.CO_2.C_2H_5$ (SAUR, A. 188, *ldung.* Aus Natriumäthylacetessigester und Jodmethyl. - Siedep.: 198°; spec. 0,947 bei 22°, gegen Wasser von 17,5°. Mischt sich nicht mit Wasser. Färbt Eisenchlorid violett. Natrium wirkt nicht ein. Beim Destilliren mit trocknem riem) Natriumalkoholat (zu gleichen Molekülen) gehen Essigäther und Methyl- igsäureäthylester $^{CH_3}_{C_2H_5}\rangle CH.CO_2.C_2H_5$ über.

ropylacetessigsäureäthylester (α-Acetylisovaleriansäureester) C_2H_3O. $^{CH_3}_{CH_3}\rangle.CO_2.C_2H_5$ = $(CH_3)_2.CH.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natrium- ster und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 78). — Siedep.: 201° mm; spec. Gew. = 0,98046 bei 0°. Färbt sich mit Eisenchlorid blass-rothviolett AY, Bl. 27, 224).

llyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(C_3H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Allyl- ster und Natriumamalgam (ZEIDLER, A. 187, 45). — Syrup, mit Wasser misch- Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig.

$H_{11}O_3)_2$. Körner, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{11}O_3.Zn(OH)$. Kleine rner, löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol.

a $C_8H_{14}O_3$.

thylacetessigester $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumäthyl- ster und Jodäthyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 211). — Siedep.: 218° (WISLI- . 186, 191); spec. Gew. = 0,9738 bei 20° (F., D.). Zerfällt mit Baryt in CO_2, und das Keton $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. — Natrium ist ohne Wirkung. Beim Destil- trocknem Natriumäthylat (gleiche Moleküle) erhält man wesentlich Diäthyl- reester $C_6H_{11}O_2.C_2H_5$, daneben Essigäther, Natriumacetat und wenig kohlen- d diäthylessigsaures Natrium (W.).

ler Einwirkung von $^1/_4$ Thl. Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Thl. eisensäureäthylester und 2 Thle. Aethyljodid wird ebenfalls Diäthylacet- gebildet. Daneben entstehen Kohlensäureäthylester und zwei ölige Flüssig- $C_7H_{14}O_2$ — Siedep.: 182,5° (cor.); spec. Gew. = 0,898 bei 12°, und 2. $C_{10}H_{14}O_3$ nicht unzersetzt bei 249°; spec. Gew. = 0,934 bei 12° (MATTHEY, J. pr. [2]

2. **Isobutylacetessigester** $C_2H_3O.CH\left(CH.CH_2\left\langle{CH_3 \atop CH_3}\right.\right).CO_2.C_2H_5$. *Bildun*
Natriumacetessigäther und Jodisobutyl (ROHN, *A.* 190, 306; vgl. MIXTER, *B.* 7,
Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 0,951 bei 17,5° (R.). — Zerfällt mit Baryt
Alkohol und Methylisoamylketon, Isobutylessigsäure und Essigsäure.

Gebromter Isobutylacetessigester $C_{10}H_{17}BrO_3$. *Darstellung.* Man ve
auf — 20° abgekühlten Isobutylacetessigester mit kleinen Mengen Brom (DEMARÇAY, *B*
— Uebergießt man das Rohprodukt mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali u
lirt mit Wasser, so verflüchtigt sich mit dem Alkohol Methylisoamylketon CH_3.(
Die alkalische Lösung, mit H_2SO_4 angesäuert (und mit Wasser destillirt), liefert im
eine ölige Schicht, gebildet aus Isobutylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ und Methyli
glycerinsäure $C_8H_{16}O_4$, während in der wässrigen Schicht Essigsäure enth
(Man trennt die beiden Säuren $C_6H_{12}O_2$ und $C_8H_{16}O_4$ durch Behandeln mit Al
H_2SO_4 und Fraktioniren der gebildeten Ester.) Im Destillationsrückstand blei
kolsäure $C_2H_4O_3$, Heptinsäure $C_7H_{10}O_2$, Oxyheptinsäure $C_7H_{10}O_3$ und d
Menge der Methylisobutylglycerinsäure. Man schüttelt diesen Rückstand mit A
verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser.
Erkalten Auskrystallisirende bringt man auf die Filterpumpe, wobei die ölige
butylglycerinsäure durchs Filter geht. Zurück bleiben Heptin- und Oxyheptin
man durch $CHCl_3$ trennt, in welchem nur die Heptinsäure löslich ist.

8. Säure $C_{10}H_{18}O_3$.

Isovalerylisovaleriansäureäthylester $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH.\left(CH{CH_3 \atop .CH_3}\right)$.
Bildung. Aus Isovaleriansäureäthylester und Natrium, neben anderen Produk
isovaleriansaures Aethyl, (GREINER, *Z.* 1866, 461). — *Darstellung.*
säureäthylester wird mit dem gleichen Volumen Aether vermischt und (16%) Natri
tragen. Man destillirt den Aether ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Hi
ein Oel abgeschieden, das aus den Condensationsprodukten des Isovaleraldehyds be
wässrige Flüssigkeit schüttelt man zunächst mit Aether aus und säuert dann mit Es
Es erhebt sich eine neue Schicht, die man durch Ausschütteln mit Aether auszieht.
dunsten des Aethers hinterbleibt ein Gemenge von viel fester Divalerylendivale
$C_{20}H_{34}O_3$ und wenig flüssigem Isovalerylisovaleriansäureester. Durch Umkrysta
Alkohol wird der Ester rein erhalten. — Firnissartige, in der Wärme dickölige F
Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Treibt Kohlensäure aus de
aus. — Die Salze sind harzig.

9. Säuren $C_{11}H_{20}O_3$.

1. **Heptylacetessigester** $C_{13}H_{24}O_3 = C_2H_3O.CH(C_7H_{15}).CO_2C_2H_5$. *Bildu*
Kochen gleicher Moleküle Natriumalkoholat (in einer 8procentigen alkoholische
Acetessigester und Normalheptyljodid (JOURDAN, *A.* 200, 105). — Flüssig. Si
bis 273°; spec. Gew. = 0,9324 bei 17,7°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Z
alkoholischem Kali in CO_2 und Methyloktylketon $CH_3.CO.C_8H_{17}$ und mit fe
in Essigsäure und normale Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$.

2. **Sekundärheptylacetessigester** $C_2H_5.C_{11}H_{19}O_3$. *Darstellung.* Aus Natri
ester und Sekundärheptyljodid $C_5H_{11}.CHJ.CH_3$ (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Flüssig
250—260°.

10. Säuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. **Oktylacetessigester** $C_{14}H_{26}O_3 = C_2H_3O.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$. *Darstel*
Acetessigester, Natriumalkoholat und Normaloktyljodid (GUTHZEIT, *A.* 204, 2). —
das Reaktionsprodukt mit Wasser und destillirt das gefällte Oel zunächst unter ve
Druck. — Flüssig. Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,9354 bei 18,5° (gegen
17,5°). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in CO_2, Methyl
$C_{11}H_{22}O$ und Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$.

2. **Diisobutylacetessigester** $C_2H_3O.C\left(CH.CH_2\left\langle{CH_3 \atop CH_3}\right.\right)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bild*
Natriumisobutylacetessigäther und Jodisobutyl (MIXTER, *B.* 7, 500). — Siedep.:
spec. Gew. = 0,947 bei 10°.

11. Säure $C_{13}H_{24}O_3$.

Convolvulinolsäure. Siehe Convolvulin (Glukosid).

. **Säuren** $C_{16}H_{30}O_3$.

1. **Oxyhypogäsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{30}Br_2O_2$. 279) mit Silberoxyd (SCHRÖDER, *A.* 143, 36). — Weiße Masse. Schmelzp.: 34°. Geht im anhaltenden Kochen mit Alkalien in Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ über.

2. **Jalapinolsäure.** Siehe Jalapin.

. **Säuren** $C_{18}H_{34}O_3$.

1. **Ricinolsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Ricinusöl. *Darstellung.* m verseift Ricinusöl mit Natronlauge und fällt die rohe Seife fraktionirt mit $CaCl_2$. Die ersten aktionen (⅓ der ganzen Fällung entsprechend) werden beseitigt und die späteren zweimal aus Alkol umkrystallisirt (CLAUS, *B.* 9, 1916). — Oder: Man zerlegt die Seife mit Salzsäure, löst die uren in ⅓ Vol. Weingeist und scheidet durch Abkühlen auf −10 bis −12° Stearin- und lmitinsäure ab. Der Weingeist wird verjagt, der Rückstand an Bleioxyd gebunden und ricinolres Blei durch Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung fällt man mit schwacher Salzsäure, t die Ricinolsäure in Ammoniak, fällt mit Chlorbaryum und krystallisirt das Baryumsalz aus eingeist um (SAALMÜLLER, *A.* 64, 108). Dickes Oel, erstarrt bei −6 bis −10° vollndig. Spec. Gew. = 0,9400 bei 15°. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether lich. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt Carbonate. Ricinolsäure ist nicht flüchtig. e absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff. Bei der Destillation von neutralem inolsaurem Natrium wird nur Oenanthol gebildet (STÄDELER, *J.* 1857, 359). Bei der stillation mit überschüssigem Aetznatron erhält man im Destillat secundären Oktylkohol und Methylhexylketon; im Rückstande bleibt sebacinsaures Natrium $C_{10}H_{16}Na_2O_4$. $C_{18}H_{34}O_3 + 2NaOH = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{18}O + H_2$ = $C_{10}H_{16}Na_2O_4$ + $C_8H_{16}O + 2H_2$. Ricinolsäure geht durch salpetrige Säure in die isomere, feste Ricinelaïdinsäure über. Sie verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Mit PCl_5 erhält man das Chlorid einer gechlorten Oelsäure $C_{18}H_{32}ClO.Cl$ = $C_{18}H_{34}O_3$ + $2PCl_5$ = $2HCl$ + $2POCl_3$. — Beim Behandeln mit Wasser, Phosphor und Jod entsteht Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$.

Salze: SAALMÜLLER. $Mg(C_{18}H_{33}O_3)_2$. — $Ca(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Schuppen aus Weingeist. Schmelzp.: 80°. — SrA_2. — BaA_2. Blättchen aus Alkohol. — ZnA_2. — PbA_2. Krystallinisch, löslich in Aether. Schmilzt bei 100°. — AgA.

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_3$. Nicht flüchtiges Oel (SAALMÜLLER).

Amid $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Ricinusöl und alkoholischem Ammoniak (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 96). Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. Schmelzp.: 66°.

Ricinelaïdinsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Ricinolsäure mit salpetriger Säure (PLAYFAIR, *A.* 60, 322). *Darstellung.* Man erhitzt reine Ricinolsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure, bis rothe Dämpfe auftreten, und kühlt schnell ab. Die ausgeschiedene Säure presst man ab und krystallisirt sie aus Alkohol um (ULRICH, *Z.* 1867, 548). Nadeln. Schmelzp.: 50° (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 77). Verbindet sich mit (2 At.) Brom. Verhält sich gegen Natron wie Ricinolsäure (KOCH, *A.* 119, 174).

$Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Pulver. — $Ag.C_{18}H_{33}O_3$. Pulver.

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_3$. Schmelzp.: 16°.

Amid $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Ricinelaïdin und alkoholischem Ammoniak (ROWNEY, *J.* 1855, 533). Schmelzp.: 91—93°.

Monobromricinolsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$. *Bildung.* Aus dem Additionsprodukte von Brom an Ricinolsäure und alkoholischem Kali (ULRICH, *Z.* 1867, 546). Dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unverändert. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali bei 80° in HBr und Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$. Verbindet sich mit Brom zu $C_{18}H_{33}Br_3O_3$.

Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$. *Bildung.* Aus Ricinelaïdinsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ und alkoholischem Kali in der Kälte (ULRICH). — Oel. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Giebt mit alkoholischem Kali, bei 150°, HBr und eine in kurzen Nadeln krystallisirende, bei 71° schmelzende, Säure.

Dibromricinolsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_3$. *Bildung.* Aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ und Brom (ULRICH). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem Kali bei 150° in HBr, Ricinstearolsäure und ein Oel.

2. **Oxyölsäure.** *Bildung.* Aus Oelsäurebromid (Dibromstearinsäure $C_{18}H_{34}Br_2O_2$) und Silberoxyd, neben Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$ (BURG, OVERBECK, *A.* 140, 69). Man bindet die Säure an Baryt und zieht das oxyölsaure Baryum mit Aether aus. — Oel. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Dioxystearinsäure über.

3. **Dinormalheptylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *Bildung.* D
ester $C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$ entsteht durch zweitägiges Kochen einer Lösung von Natrium
in absolutem Alkohol mit Heptylacetessigester und Heptyljodid (JOURDAN, A.

Der **Aethylester** bleibt bei — 18° flüssig. Siedep.: 331—333°; spec. Gew.
bei 17,5°. Zerfällt beim Kochen mit 20procentiger Kalilauge in CO_2, Alkohol un
diheptylcarbinketon $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. Kalilauge von 80—83% bewirkt Sp
Alkohol, Essigsäure und Diheptylessigsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

14. Säure $C_{20}H_{38}O_3$.

Dioktylacetessigester $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3.CO.C(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$. Entsteht
handeln von Oktylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumalko
Jodoktyl (GUTHZEIT, *A.* 204, 9). — Flüssig. Siedep.: 340—342°, 263—265° (b
Zerfällt durch alkoholisches Kali in Dioktylaceton $C_{19}H_{38}O$ und Isostearinsäure

15. Säure $C_{22}H_{42}O_3$.

Oxyerucasäure. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und
Silberoxyd, neben Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 51). M
die Säure an Baryt und zieht oxyerucasaures Baryum durch Aether aus. —
beim Kochen mit Kalilauge in Dioxybehensäure über. Die Salze sind amorp
ziehende Massen.

Durch Behandeln von zweifach gebromtem, alkylirten Acetessigestern mit alk
Kali hat DEMARÇAY eine Reihe krystallisirter Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ dargest
Säuren werden durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure leicht
$C_nH_{2n-2}O_3$ übergeführt (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 482). Die Säuren C_nH_{2n}
fest, krystallinisch, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem W
sind nicht unzersetzt flüchtig, ätherificiren sich leicht und geben mit PCl_5 Chlor
von Wasser in HCl und die Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ zersetzt werden. — Die
sprechen der Formel $Mé_2.C_nH_{2n-4}O_3.Mé.C_nH_{2n-3}O_3$. DEMARÇAY giebt den
Struktur $C_nH_{2n-4}(OH)_2O$, z. B. $C_4H_6O_3 = \frac{CH(OH).CO}{CH_2.CH(OH)}$.

1. Hydroxytetrinsäure $C_4H_6O_3$.
Bildung. Aus Oxytetrinsäure $C_4H_4O_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY,
20, 482). — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Aeufserst le
in Wasser, Alkohol und Aether.

$2Ba.C_4H_4O_3.Ba(C_4H_5O_3)_2$. Krystallinisch; ziemlich löslich in H_2O. — $2Cu.C_4H_4O_3$.C
Blauer, amorpher Niederschlag; unlöslich in H_2O. — $Ag_2.C_4H_4O_3.Ag.C_4H_5O_3$. Unlösli
schlag.

2. Hydroxypentinsäure $C_5H_8O_3$.
Bildung. Durch Behandeln von Oxypentinsäure mit Zn und H_2SO_4 (I
A. ch. [5] 20, 488). — Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in kaltem Wass
und Aether.

$Ag_2.C_5H_6O_3.Ag.C_5H_7O_3$. Unlöslich in kochendem Wasser.

3. Hydroxyhexinsäure $C_6H_{10}O_3$.
Bildung. Aus Oxyhexinsäure $C_6H_8O_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY,
20, 491). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Sehr leicht
Alkohol und Aether, viel weniger in Wasser.

Isohydroxyhexinsäure $C_6H_{10}O_3$. *Bildung.* Aus Isooxyhexinsäure m
H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 492). — Kleine Prismen, wenig löslich in kalt
Schmelzp.: 112,5—113°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in A
Aether.

4. Hydroxyheptinsäure $C_7H_{12}O_3$.
Bildung. Aus Oxyheptinsäure $C_7H_{10}O_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇA
men (aus Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Wenig löslich in kaltem Wasser
Alkohol und Aether.

XXIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

Säure $C_4H_4O_3$. Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 276).

Mucochlorsäure (Dichlormaleïnsäure-Halbaldehyd) $C_4H_2Cl_2O_3 = COH.C_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim anhaltenden Behandeln einer wässrigen Lösung von Brenzschleimsäure mit Chlor. — *Darstellung.* Man sättigt eine wässrige Brenzschleimsäurelösung bei 0° mit Chlor, erhitzt zum Sieden, kühlt wieder ab, leitet Chlor ein u. s. w. (BENNETT, HILL, *B.* 12, 656). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, in heifsem Benzol; fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Wird von wässrigen Alkalien, in der Kälte, glatt in Ameisensäure und α-Dichlorakrylsäure zerlegt.

Mucobromsäure (Dibrommaleïnsäure-Halbaldehyd) $C_4H_2Br_2O_3 = COH.C_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (8 At.) Brom auf wässrige Brenzschleimsäure, in der Wärme. — *Darstellung:* Man lässt wenig mehr als die theoretische Menge Brom möglichst rasch, ohne abzukühlen, zu unter Wasser befindlicher Brenzschleimsäure fliefsen, erhält die Flüssigkeit $^1/_4$ Stunde lang im Sieden und verdampft über freiem Feuer (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1671). — Glänzende Blättchen; Schmelzp.: 120°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Weingeist, Aether und heifsem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in CO_2, gebromtes Acetylen, Malonsäure und Ameisensäure. $C_4H_2Br_2O_3 + 3H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O_2 + 2HBr$ (JACKSON, HILL, *B.* 11, 289). Wird aber Mucobromsäure in mit Wasser angerührtes Barythydrat eingetragen, so scheidet sich β-dibromakrylsaures Baryum aus, während Brompropiolsäure C_3HBrO_2 in Lösung bleibt (J., H., *B.* 11, 1673). Geht beim Behandeln mit Bromwasser, verdünnter Salpetersäure oder Ag_2O in Dibrommaleïnsäure über (HILL, *B.* 13, 738). Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120—130° entstehen Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$, Tetrabrombuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$, Penta- und Perbromäthan (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). — Beim Erhitzen von (2 Mol.) Mucobromsäure mit (1 Mol.) Brom auf 140—150° entstehen Dibrommaleïnsäure, Mucobromsäurebromid und wenig Dibrombernsteinsäure (HILL, *B.* 13, 734).

Die Salze (J., H., *B.* 11, 1672) sind sehr unbeständig. — $Ba(C_4HBr_2O_3)_2$. Rhombische Blättchen. — $Ag.C_4HBr_2O_3$. Feine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_4HBr_2O_3$. *Bildung.* Aus der Säure, Alkohol und HCl. Rhombische Säulen. Schmelzp.: 50—51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Acetylmucobromsäureanhydrid $C_6H_4Br_2O_4 = CHO.C_2Br_2.CO.O.C_2H_3O$. *Bildung* Aus Mucobromsäure und $C_2H_3O.Cl$ bei 120° (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1673). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibrommaleïnsäurealdehyd $C_4H_2Br_2O_2$. *Bildung* Beim Uebergiefsen von Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$ mit Bromwasser (TÖNNIES, *B.* 12, 1203). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Wasser, Aether und Chloroform. Geht durch Chromsäure oder durch Kochen mit Bromwasser in Mucobromsäure über.

Mucobromsäurebromid $C_4HBr_3O_2$. *Bildung* Mucobromsäure wird mit überschüssigem PBr_5 auf 110—115° erwärmt und das Produkt mit Wasser zersetzt (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1672). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 55—56° (HILL, *B.* 13, 737). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Leicht löslich in kaltem Chloroform (Unterschied von Dibrombernsteinsäure). Beim Eintropfen einer alkoholischen Lösung der Säure in kochendes Barytwasser entsteht eine indigoblaue Lösung, die rasch ins Grüne und endlich ins Rothgelbe übergeht. Zugleich entsteht ein gelber Niederschlag. Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Mucobromsäure über. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht schliefslich Mucobromsäureäthylester (HILL, *B.* 13, 739).

Hydropyromekonsäure $C_5H_6O_3$. Man kennt nur das Nitrosoderivat dieser Säure.

Nitrosohydropyromekonsäure $C_5H_5(NO)O_3$. *Bildung* Beim Behandeln von Nitrosopyromekonsäure $C_5H_3(NO)O_3$ mit schwefliger Säure entsteht eine schön krystallisirende Doppelverbindung von Nitrosohydropyromekonsäure mit Pyromekonsäure $C_5H_5(NO)O_3.C_5H_4O_3$, welcher durch Kochen mit $CHCl_3$ die Pyromekonsäure entzogen werden kann (OST, *J. pr.* [2] 19, 35). — Sehr leicht oxydirbar. Bildet neutrale und saure Salze. — $C_5H_5NO_3.HCl$. Krystalle, durch Wasser sofort zersetzbar.

3. Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$.

Bildung. Beim Behandeln von Pikolinsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, 2001). $C_6H_5NO_2 + H_4 + H_2O = C_6H_8O_3 + NH_3$. — Aeufsert zerfliefsliche Schmelzp.: 85°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Aether, nicht in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Die Salze sind amorph.

$Ca(C_6H_7O_3)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver. — $Ba\bar{A}_2$. — $Cd\bar{A}_2$.

4. Allylacetessigester $C_7H_9O_3.C_2H_5 = CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5$.

Bildung. Aus Natriumacetessigester (in Benzol gelöst) und Jodallyl (ZEID 187, 33): Entsteht, neben Diallylacetessigester, beim Behandeln von Acetessige Jodallyl und Zink (O. HOFMANN, *A.* 201, 77). — *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) in absol. Alkohol, giebt (1 Mol.) Acetessigester hinzu und dann allmählich (1 Mol.) B (WOLFF, *A.* 201, 46). — Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,982 bei 20° (gegen Wa 17,5°). Wird durch Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Zerfällt beim Kochen m holischem Kali in CO_2, Alkohol und Allylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$. Beim Erhit trocknem Natriumäthylat auf 150—160° erhält man Essigäther und Allylessig äthylester $C_5H_7O_2.C_2H_5$. Natriumamalgam bildet α-Allyl-β-Oxybuttersäure.

5. Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3 = C(C_3H_5)_2OH.CO_2H$.

Bildung. Man erhält den Aethylester dieser Säure beim Behandeln vo äther mit Zink und Jodallyl (SAYTZEW, *A.* 185, 183); vgl. PATERNÒ, SPICA, *B.* — Die freie Diallyloxalsäure krystallisirt in Nadeln. Sie schmilzt bei 48,5° nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom zu Tetrabromdipropyloxalsäure.

$Ba(C_8H_{11}O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Zn(C $+ 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Pb(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. unter 100°.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{11}O_3$. Siedep.: 213,6° (cor.); spec. Gew. = 0,9873 bei 0°; = bei 18° (gegen Wasser von 0°). Giebt mit PCl_3 keinen Ester der Reihe C_nH_{2n-4}

6. Oxycamphinsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Bildung. Bei der Oxydation der Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (MONTGOLFIER [5] 14, 74). — Flüssig. Löslich in Wasser. Die Metallsalze sind unlöslich in löslich in Alkohol. — Wird von $KMnO_4$ zu Camphersäure oxydirt.

7. Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$.

Vorkommen. Im isländischen Moose (Cetraria islandica), neben Cetr (SCHNEDERMANN, KNOP, *A.* 55, 150); im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius (?) *A.* 86, 50). — *Darstellung.* Man kocht isländisches Moos $^1/_4$ Stunde lang mit Wein etwas Pottasche und fällt den Auszug mit Salzsäure und dem 4—5fachen Volumen Was Niederschlag kocht man mit Petroleum oder mit Weingeist (spec. Gew. = 0,92 — 0 wodurch wesentlich Lichenstearinsäure in Lösung geht. — Kleine, vierseitige Tafeln. Sc 120°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Ae

$Ba(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Grauweifser Niederschlag, ballt sich in siedendem Wasser zusammen. — Pb(C Flokiger Niederschlag, wird bei 100° halbflüssig. — $Ag.C_{14}H_{23}O_3$. Grauweifser Nieders

8. Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$.

Bildung. Beim Erhitzen von Ricinolsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ oder Monobro säure mit alkoholischem Kali (ULRICH, *Z.* 1867, 547). — Krystallisirt aus Al Nadeln oder Warzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Schmelzp.: 51°. Lässt sich fast unzersetzt verflüchtigen. Verbindet sich direk und 4 Atomen Brom. Verhält sich gegen conc. Salpetersäure wie Ricinolsäur Azelaïnsäure u. s. w.). Geht beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 100° in Ricinste säure $C_{18}H_{32}O_4$ über.

$Ba(C_{18}H_{31}O_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Schmilzt bei 135° $C_{18}H_{31}O_3$. Körniger Niederschlag. Unlöslich in Aether.

Durch Zersetzen von zweifach gebromten alkylirten Acetessigestern (z. B. $CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$), resp. der beim Behandeln von alkylirten Acetessigest Brom entstehenden, zweifach-gebromten Ketonen [z. B. $CH_2Br.CO.CHBr(CH_3)$ alkoholisches Kali erhielt DEMARÇAY (*A. ch.* [5] 20, 448) eine Reihe von kryst Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$, welche alle Hydrate bilden von der Formel $3C_nH_{2n-4}O_3$ $CH_2Br.CO.CHBr.CH_3 + 2H_2O = C_4H_4O_3 + 2HBr + H_4$. Der gleichzeitig au Wasserstoff wird zur Rückwärtssubstitution von gebromtem Acetessigester ve

verfährt bei der Darstellung dieser Säuren wie bei jener der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ 51).

Die Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether und in kochen- Wasser, fast gar nicht in $CHCl_3$. Sie sieden nicht unzersetzt. Mit Eisenchlorid geben keine Färbung. Sie nehmen direkt Brom auf und werden durch Reduktion leicht in $C_nH_{2n-2}O_3$ übergeführt. Mit PCl_5 erzeugen sie Chloride $C_nH_{2n-5}Cl_3O$ ($3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O + 7PCl_5 = 3C_nH_{2n-5}Cl_3O + 7POCl_3 + 5HCl$), welche mit Alkohol die Ester $C_nH_{2n-5}O(OC_2H_5)_2$ und mit NH_3 die Amide $C_{3n}H_{6n-15}O_5(NH_2)_5$ ($3C_nH_{2n-5}Cl_3O + 5NH_3 + H_2O = C_{3n}H_{6n-15}O_5(NH_2)_5 + 9HCl$) liefern. Dieselben Amide entstehen auch beim Behandeln der Ester mit NH_3. Durch aufeinander folgendes Behandeln der Choride mit Alkohol und NH_3 erhält man die Aminsäureester $C_nH_{2n-5}O(NH_2)(OC_2H_5)_2$.

Die Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ reagiren stark sauer. Ihre Salze entsprechen der Formel $Me_2O.3MeC_nH_{2n-5}O_3$. DEMARÇAY ertheilt den Säuren die Struktur $C_nH_{2n-4}(OH)(CO)_2$;

$$C_4H_4O_3 = \begin{matrix} CH(OH).CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \;\; . \;\; CO \end{matrix}$$

Oxytetrinsäure $3C_4H_4O_3.H_2O$.

Bildung. Durch aufeinander folgendes Behandeln von Methylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 473). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 203—204°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei ... Aeufserst löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in $CHCl_3$. Wird von $KMnO_4$ zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von HNO_3 zu Oxalsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Wasserstoff.

$(NH_4)_2O.3NH_4.C_4H_3O_3$. Grofse Prismen. — $Na_2O.3Na.C_4H_3O_3$. Lange Nadeln. — $K_2O.3K.C_4H_3O_3$. Krystallinisch, zerfliefslich. — $2CaO.3Ca(C_4H_3O_3)_2$. Ziemlich wenig löslich in Wasser. — $BaO.3Ba(C_4H_3O_3)_2$. Krystallpulver, wenig löslich. — $2PbO.3Pb(C_4H_3O_3)_2$. Gelatinöser Niederschlag, der rasch krystallinisch wird. — $2CuO.3Cu(C_4H_3O_3)_2$. Blaugrüne, kleine Krystalle. — $Ag_2O.3Ag.C_4H_3O_3$. Weifses Krystallpulver, wenig löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_3.C_4H_3O_4$. *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 225°.

Chlorid $C_4H_3OCl_3$. *Bildung.* Flüssig. Wird von Wasser in HCl und Oxytetrinsäure zerlegt.

Amid $C_{12}H_9O_5(NH_2)_5$. *Bildung.* Beim Behandeln des Aethylesters oder des Chlorids mit wässerigem Ammoniak. $3C_4H_3O(OC_2H_5)_2 + 5NH_3 + 2H_2O = C_{12}H_9O_5(NH_2)_5 + 6C_2H_6O$. — Blättchen. Schmelzp.: 177—177,5°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Aether.

Aminsäureester $C_8H_{15}NO_3 = C_4H_3O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man giefst das Chlorid $C_4H_3Cl_3O$ in viel Alkohol, unter Abkühlen und fügt sofort wässeriges Ammoniak hinzu. $C_4H_3Cl_3O + 2C_2H_6O + NH_3 = C_4H_3O(NH_2)(OC_2H_5)_2 + 3HCl$. — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 40°. Entwickelt, bei längerem Kochen mit Wasser, Ammoniak, vielleicht unter Bildung von $C_4H_3O(OC_2H_5)_2(OH)$.

Oxypentinsäure $3C_5H_6O_3.H_2O$.

Bildung. Durch auf einander folgendes Behandeln von Aethylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 485). — Aehnelt der Oxytetrinsäure. Schmelzp.: 193°. Siedet nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$.

$2BaO.3Ba(C_5H_5O_3)_2$. Amorph; wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_5H_5O(OC_2H_5)_3$.

Chlorid $C_5H_5OCl_3$. Flüssig. Wird von Wasser wenig angegriffen. Liefert mit Alkohol den Aethylester und mit NH_3 das **Amid** $C_{15}H_{15}O_5(NH_2)_5$. Blättchen. Schmelzp.: —204°.

Aminsäureester $C_9H_{17}NO_3 = C_5H_5O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol und NH_3. — Lange, glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 77—77,5°. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser den Ester $C_5H_5O(OH)(OC_2H_5)_2$. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht löslich in Aether.

Oxyhexinsäuren $3C_6H_8O_3.H_2O$.

1. **Normale.** *Bildung.* Durch Behandeln von Propylacetessigester mit (2 Mol.) Brom dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 489). Sehr kleine Blätt-

chen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig tem Wasser, fast gar nicht in $CHCl_3$. Schmelzp.: 173°.

Amid $C_{18}H_{21}O_5(NH_2)_5$. Schmilzt unter Zersetzung bei 214—215°.

Aminsäureester $C_{10}H_{19}NO_3 = C_6H_7O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Sch 78—79°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **Isooxyhexinsäure** $3C_6H_8O_2.H_2O$. *Bildung.* Aus Isopropylacetessigester, und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 491). — Mikroskopische Nade Wasser); monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Wenig lö kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$.

Amid $C_{18}H_{21}O_5(NH_2)_5$. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240°.

Aminsäureester $C_6H_7O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange, glänzende Fäden. Schmelzp.: (Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4. **Oxyheptinsäure** $3C_7H_{10}O_2.H_2O$.

Bildung. Aus Isobutylacetessigester, Brom und alkoholischem Kali (DEM *A. ch.* [5] 20, 493). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 185°. Sehr wenig löslich in Wasser, etwas löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und in kochendem '

Amid $C_{21}H_{27}O_6(NH_2)_5$. Glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung l bis 252°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Aminsäureester $C_7H_9O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 87°; ka lich in kaltem Wasser.

XXV. Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Säuren $C_5H_4O_3$.

1. **Brenzschleimsäure** (Pyroschleimsäure) $\overbrace{CH.C.CO_2H}^{—O—}$ / $\dot{C}H:\dot{C}H$. *Bildung.* Bei de nen Destillation der Schleimsäure (HOUTON); durch Behandeln von Furfurol mit oxyd (SCHWANERT, *A.* 116, 257) oder mit alkoholischem Kali (ULRICH, *J.* 1860, : *Darstellung.* Man übergiefst je 25 g Furfurol mit dem gleichen Volumen alkoholisch lösung. Ist die Kalilösung zu stark, so ist die Einwirkung eine zu heftige; schwache K wirkt sehr langsam ein. Nach einigen Stunden schüttelt man das Produkt wiederl Aether (um den Furfuralkohol zu entfernen) und zerlegt das ausgeschiedene brenzschl Kalium mit Salzsäure. Die meiste Brenzschleimsäure wird gefällt; den Rest gewinnt ma Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether (LIMPRICHT, *A.* 165, 279). — Lange Schmelzp.: 132,6—134,3° (cor.) (SCHWANERT, *A.* 116, 261). Sublimirt schon bei Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in 28 Thln. Wasser (HOUTON), in 4 Thln. kochendem Wasser (TROMMSDORFF). Giebt mit Eisenchlori rothgelben Niederschlag (LIMPRICHT). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk und Tetrol C_4H_4O. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen trocknen Broms. — Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässrige Brenzschleimsäurelösung, Kälte, entsteht $C_4H_4O_3$ (Fumarsäurealdehyd?) $= C_5H_4O_3 + 4Br + 2H_2O -$ $- CO_2$. Dampft man aber die Lösung ein, so wird Fumarsäure $C_4H_4O_4$ gebilde PRICHT). Mit überschüssigem Brom erhält man Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3 =$ $+ 8Br + 2H_2O - CO_2 - 6HBr$. Ebenso wirkt Chlor (BEILSTEIN, SCHMELZ). - basisch-einatomige Säure.

Salze: BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 285. — $Na.C_5H_3O_3$. Wird aus der alko Lösung durch Aether in Schuppen gefällt. — $K.C_5H_3O_3$. Schuppen. — $Ca(C_5H_3O_3)_2$. ! pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_5H_3O_3)_2$. Sehr kleine Krystalle in Wasser und Weingeist (SCHWANERT). — $Pb(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. Krystalle, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_5H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine grüne Krystalle, in heifsem löslicher als in kaltem. — $Ag.C_5H_3O_3$. Blättchen.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_3O_3$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure, dem gleic wicht absoluten Alkohols und HCl (MALAGUTI, *A.* 25, 276; vergl. SCHIFF, TA *B.* 11, 1840). — Blätter; Schmelzp.: 34°; Siedep.: 208—210° bei 756 mm. Unlö Wasser. Wird von Chloracetyl nicht angegriffen.

Additionsprodukte der Schleimsäure. **Aethylester des Tetrac** $C_2H_5.C_5H_3Cl_4O_3$. Oel; Spec. Gew. = 1,496 bei 19,5°; nicht flüchtig (MALAGUTI *A.* 32, 41).

abromid $C_5H_4O_3.Br_4$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure und trocknem Brom , *B.* 11, 1086). — Krystalle (aus Ligroïn oder wasserfreiem Aether). Schmilzt 160° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von heifsem heftig inter Entwicklung von CO_2 und HBr. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ı Chloroform und Ligroïn. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäure. Verbromsäurelösung oxydirt zu Dibrombernsteinsäure, CO_2 und HBr. Alkoholisches tet in Dibrombrenzschleimsäure und HBr.

ıylester $C_2H_5.C_5H_3Br_4O_3$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäureester und trockn (TÖNNIES). — Krystalle; schmilzt bei 46—48° und zersetzt sich bei höherer ur. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäureester.

ızschleimsäurechlorid $C_5H_3O_2.Cl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_5 (LIÈS-*A.* 100, 327). Siedep.: 170°.

d $C_5H_3O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (LIÈS); aus dem Ester (SCHWANERT, *A.* 116, 282). Entsteht nicht beim Erhitzen von brenzschleimımmoniak. - Warzige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, theilweise schon bei 100°. AGUTI (*Compt. rend.* [1846] 22, 856) beschreibt ein in 4-seitigen Säulen krystalli-Amid $C_5H_5NO_2$, das sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und bei 130 schmilzt. Die Darstellung dieses Amids ist nicht angegeben. Vielleicht wurde r Destillation von saurem schleimsauren Ammoniak erhalten.

'urol (Aldehyd der Brenzschleimsäure) $C_5H_4O_2$. *Bildung.* Bei der ɒn von Zucker mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 3, des Zuckers für sich (VÖLCKEL, *A.* 85, 65). Bei der Destillation von Getreidegemehl (STENHOUSE, *A.* 35, 301) oder Kleie (FOWNES, *A.* 54, 52) mit mäfsig verSchwefelsäure. Bei der Destillation von Kleie mit Chlorzinklösung (BABO, *A.* 85, der Destillation von Stärke, Cellulose oder arabischem Gummi mit verdünnter äure wird kein Furfurol erhalten (GUDKOW, *Z.* 1870, 362). Bei der trocknen ɒn des Holzes (VÖLCKEL), namentlich wenn dabei die Temperatur unter 200° wird (HILL, *B.* 10, 937) oder beim Erhitzen von Holz mit Wasser auf 198° olzgeist, Terpen, Cymol) (WILLIAMS, *J.* 1872, 769). Viel Furfurol wird bei der von Garancin (durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure) erhalten (STEN-*A.* 156, 197). — *Darstellung.* Man destillirt 100 Thle. Kleie mit 100 Thln. conSchwefelsäure und 300 Thln. Wasser, bis 300 Thle. übergegangen sind. Das Destillat ı man mit Soda und destillirt nach dem Zusatz von Kochsalz die Hälfte ab. Das wird wieder rektificirt, wobei das Furfurol anfangs übergeht. Die vom Furfurol Flüssigkeit versetzt man mit NH_3, um Furfurin zu fällen (SCHWANERT, *A.* 116, 258; NHOUSE, *A.* 74, 280). Das rohe Furfurol digerirt man einige Stunden mit sehr verchwefelsäure, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen $K_2Cr_2O_7$ zusetzt. Dadurch beigemengtes Oel oxydirt. Das Furfurol wird über $CaCl_2$ entwässert und destillirt SE, *A.* 156, 198). Ausbeute: 3 Thle. Nach Bittermandelöl und Zimmtöl Flüssigkeit; Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,1636 bei 13,5°. Löslich in 11 Thln. ei 13°. Reducirt Silberoxyd unter Bildung von Brenzschleimsäure. Zerfällt mit hem Kali in Brenzschleimsäure und Furfuralkohol. Letzterer entsteht auch bei irkung von Natriumamalgam auf Furfurol. Wandelt sich beim Erhitzen mit ımlösung in das polymere Furoïn $C_{10}H_8O_4$ um; bei der Einwirkung von KCN emenge von Furfurol und Bittermandelöl entsteht Benzfuroïn $C_{12}H_{10}O_3$.
$C_5H_4O_2.NaHSO_3$. Krystallblätter, leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist (SCHWANERT).

'uramid $C_{15}H_{12}N_2O_3 = (C_5H_4O)_3N_2$. *Bildung.* Man lässt Furfurol mit 5 Vol. ı Ammoniak stehen. Bei Anwendung von wässriger Furfurollösung dauert die ıng des Amids einige Tage (FOWNES, *A.* 54, 55). $3C_5H_4O_2 + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_3$ Man reinigt durch Krystallisiren aus Weingeist. Dünne kurze Nadeln, unkaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 117° (R. *B.* 10, 1188). Zerfällt mit Säuren sofort in NH_3 und Furfurol. Beim Kochen ınnter Kalilauge geht es in die isomeren Base Furfurin über. Mit Schwefelf entsteht Thiofurfurol.

'urin $C_{15}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Furturamid in siedende Kalilauge (FOWNES) oder bei halbstündigem Erhitzen desselben auf 110 bis TAGNINI, *A.* 88, 128). Leitet man trocknes Ammoniakgas in auf 110—120° erırfurol, so wird direkt Furfurin gebildet. — Zur Reinigung löst man das Furüberschüssiger, kochender Oxalsäure. Beim Erkalten krystallisirt saures oxalırfurin, das man in siedender wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und NH_3 zerlegt (FOWNES). - Krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln (kleine Prismen). Schmelzp.: 116° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Löst sich in 135 Thln.

siedendem Wasser (FOWNES), in 4800 Thln. Wasser bei 8° (STENHOUSE, *A.* 74 Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren alkalisch.

Salze: SVANBERG, BERGSTRAND, *J.* 1855, 560. — $C_{15}H_{12}N_2O_3.HCl + H_2O$. Feine (FOWNES). — $(F.HCl)_2.PtCl_4$ ($F = C_{15}H_{12}N_2O_3$). Lange hellgelbe Nadeln (FOWNES, STEN — $F.HClO_4 + H_2O$. Lange rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sd 150—160° (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — F.HBr. Nadeln, löslich in 26 Thln. Wasser (D. *J.* 1855, 559). — $F.HJ + H_2O$. Kleine schiefe vierseitige Prismen, löslich in 55 Thln Wasser. — $F.HNO_3$. Große rhombische Prismen (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 74, $F_2.H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Vierseitige kurze Prismen (S., B.), schmilzt bei 100° (D.). — Silberglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $F_2.H_3PO_4$ vierseitige Prismen, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $F_3.H_3PO_4$. Schi seitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $F_4.H_4P_2O_7$. Krystallinische, l liche, glasige Kruste — $F_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes Pulver, in Wasser wenig löslich Saures oxalsaures Salz $F.H_2C_2O_4$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem W

Aethylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$. *Bildung.* Das HJ-Salz $C_{15}H_{11}(C_2H_5)$ erhält man aus Furfurin, Jodäthyl und Alkohol bei 100° (DAVIDSON). — Schiefe löslich in 36 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Durch Silbero daraus die freie Base gewonnen, ein Syrup, der sich leicht in Alkohol, wenig i löst. — $(C_{15}H_{11}[C_2H_5]N_2O_3.HCl).PtCl_4$.

Isoamylfurfurin. $(C_{15}H_{11}[C_5H_{11}]N_2O_3.HCl)_2.PCl_4$. Gelbes Pulver, in Wass löslich (DAVIDSON). — $C_{15}H_{11}(C_5H_{11})N_2O_3.HJ$. Gummiartig, in Wasser schwer löslich

Acetylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Fu Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). — Flockige, klein-krystallinisc Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. bei 250° unter völliger Zersetzung. Wird von Jodäthyl, Natrium und salpetri nicht angegriffen. — Verbindet sich (in Eisessig gelöst) mit Brom zu $C_{15}H_{11}(C_2H$ Br_6 — gelblichweißes Pulver, löslich in Eisessig und daraus durch Wasser fäll sich in Alkohol unter Zersetzung.

Furfurin und salpetrige Säure. Sehr verdünnte Lösungen von sulfat und Kaliumnitrit geben **Nitrosofurfurin** $C_{15}H_{11}N_2(NO)O_3$; bei 112° sc Krystalle (R. SCHIFF, *B.* 11, 1250). — Beim Versetzen einer concentrirten Lösung von Furfurinsulfat mit KNO_2 fällt nach einiger Zeit ein gelblicher, nischer Körper $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$ aus. Derselbe entsteht auch beim Einleiten von Säure in eine alkoholische Lösung von Furfurinsulfat. Unlöslich in Wasser un leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 94—95°. Verbindet sich mit HCl und $(C_{30}H_{27}N_5O_{15}.HCl)_2.PtCl_4$ — breite Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (R. SCHIFF, *B.* 10, 1189).

Furfurol und **Chloralammoniak** geben eine krystallisirte Verbindung (F TASSINARI, *B.* 11, 1787).

Thiofurfurol C_5H_4OS. *Bildung.* Man leitet H_2S durch eine alkoholiscl von Furfuramid (CAHOURS, *A.* 69, 85). $C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2S = 3C_5H_4OS + 2NH_3$ liches Krystallmehl. Beim Erhitzen desselben für sich oder mit Kali destillirt bindung (Polyfurfurol?) $(C_5H_4O)_x$, welche aus Alkohol in langen Nadeln sirt. Schmelzp.: 98°. Löslich in 51 Thln. Weingeist bei 19°, unlöslich in kalte wenig löslich in heißem. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. C_2H_5J und PCl_5 sind ohne Wirkung (SCHWANERT, *A.* 134, 61).

Condensationsprodukte des Furfurols: E. FISCHER, *B.* 13, 1334.

1. **Furoïn** $C_{10}H_8O_4 = C_4H_3O.CO.CH(OH).C_4H_3O$. *Darstellung.* Durch diges Kochen von 40 Thln. Furfurol mit 30 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser un KCN (von 95%). — Feine Prismen; Schmelzp.: 135°. Lässt sich bei Luftabschl setzt überdestilliren. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Tolu riger in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blaugrüner Fa centrirte Salzsäure wirkt verharzend. Mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht ein sirtes Reduktionsprodukt. Löst sich leicht in Natronlauge zu einer blaugrünen, fallenden Lichte tief dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft farblos wird. dung von Furil.

Acetylfuroïn $C_{12}H_{10}O_5 = C_{10}H_7(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Man kocht 1 T kurze Zeit mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Krystalle (aus heißem Wasser). S 75°. Entwickelt beim Erwärmen mit Vitriolöl Essigsäure.

2. **Furil** $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. 12 Thln. heißen Alkohols, setzt nach dem Erkalten die zur Lösung des Niederschl

ie Menge Natronlauge hinzu, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf l leitet Luft hindurch. Ist die Lösung schmutzigbraun geworden, so fällt man mit und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Goldgelbe Nadeln; Schmelzp.: t unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht Wird durch concentrirte Salzsäure leicht zersetzt. Natriumamalgam bewirkt zu Furoïn. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht eine sehr un- Säure ($C_{10}H_8O_5$?).

bromid $C_{10}H_6O_4.Br_8$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 1 Thl. Furil in 40 Thle. ten Broms. — Gelbe, körnige Krystalle. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei unter Bildung eines in Blättchen krystallisirenden, bei 110° schmelzenden Kör- von Dibromfuril. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in sieden- oform.

omfuril $C_{10}H_4Br_2O_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Furiloktobromid auf – Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Sublimirt un- Schwer löslich in Alkohol.

tammsubstanz des Furfurols in der Kleie (GUDKOW, *Z.* 1870, 360) ist in n der Getreidekörner enthalten, denen sie ihre Elasticität verleiht. Die Kleie —20°/₀ davon. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und stark ver- chwefelsäure. Kocht man Kleie mit verdünnter Schwefelsäure, so wird ihr die ende Substanz völlig entzogen. Dieselbe wandelt sich dabei in eine zucker- stanz um, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure Furfurol liefert. Beim nes Schweines mit Kleie wird die furfurolgebende Substanz in dem Koth con-

pyroschleimsäure $C_5H_3BrO_3$. *α*-Säure. *Bildung.* Pyroschleimsäureester ekt 2 Atome Brom auf. Behandelt man das Produkt mit alkoholischer Kali- entsteht Brompyroschleimsäure neben einer isomeren Säure (R. SCHIFF, TASSI- 11, 842). — Nadeln; Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in kaltem Wasser.
ure. Entsteht, neben der *α*-Säure, beim Zerlegen von Brenzschleimsäureester- nit concentrirtem alkoholischem Kali und bei anhaltendem Kochen der *α*-Säure äurehaltigem Wasser (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1840). — Schuppen; : 180°. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem (Unterschied von re).

ombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäuretetra- d alkoholischem Kali (TÖNNIES, *B.* 11, 1088). — Kleine Schuppen (aus Wasser). : 184—186°. Sublimirbar. Sehr beständig: Chromsäurelösung ist ohne Wir- chende Salpetersäure wirkt langsam ein. — Mit Bromwasser entsteht Mucobrom- yd $C_4H_2Br_2O_2$.

brenzschleimsäure $C_5H_3O_3.SO_3H$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von imsäure mit SO_3 (SCHWANERT, *A.* 116, 268).
H_2SO_6. Undeutlich krystallinisch.

l $C_4H_4O = \begin{matrix} CH.CH \\ CH.CH \end{matrix} \big> O$. *Bildung.* Bei der Destillation von brenzschleim- ryum mit Natronkalk (LIMPRICHT, *A.* 165, 281). $C_5H_4O_3 = C_4H_4O + CO_2$. — Siedep.: 32°. Erstarrt bei raschem Verdunsten. Unlöslich in Wasser, leicht Alkohol und von Aether. Wird von Natrium oder Alkalien nicht angegriffen. n wird es sehr leicht in Pyrrolroth übergeführt.

enzschleimsäure. *Bildung.* Entsteht, neben gewöhnlicher Brenzschleimsäure, lliren von Schleimsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 256). — *Darstellung.* Man schüttelt äure mit wenig Wasser, oder man digerirt sie mit $BaCO_3$ und schüttelt mit Aether, Isosäure aufnimmt, weil diese kohlensauren Salze nur langsam zersetzt. Die Säure Sublimation gereinigt. — Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 82°. Verflüchtigt unter 100°. In Wasser, Alkohol und Aether äufserst leicht löslich. Giebt hlorid eine tiefgrüne Färbung. Mit Brom entstehen Mucobromsäure und in lösliche Krystallblättchen.
$I_2O_3)_2 + H_2O$ (bei 100°). Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

nzschleimsäure. *Bildung.* Aus Fucusol und Silberoxyd bei 100° (STEN- 1871, 594). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 130°.
$_2O_3$. Lange, flache Nadeln, mäfsig löslich in kochendem Wasser.

sol (Aldehyd der *β*-Brenzschleimsäure) $C_5H_4O_2$. *Bildung.* Bei der Destilla- eealgen (Fucus nodosus u. a.), Moos (Sphagnum), Flechten (Cetraria islandica,

Usnea u. a.) mit verdünnter Schwefelsäure (STENHOUSE, *A.* 74, 284). — Siedep.: bis 172°; spec. Gew. = 1,150 bei 13,5°. Löslich in 14 Thln. Wasser bei 13°. sich mit Salzsäure grün.

Fucusamid $C_{15}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Aus Fucusol und NH_3. — Krystallisi heifsem Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in langen Nadeln. Weniger be als Furfuramid. Geht bei viertelstündigem Kochen mit schwacher Kalilauge über

Fucusin $C_{15}H_{12}N_2O_3$. Kleine, glatte Krystalle, löslich in 2400 Thln. Wasser Die Salze sind isomorph mit denen des Furfurins.

$(C_{15}H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, dünne Nadeln (aus Weingeist). — $C_{15}H_{12}N_2O_3$ Rhombische Prismen. — Saures oxalsaures Salz $C_{15}H_{12}N_2O_3.C_2H_2O_4$. Kleine schwer löslich in kaltem Wasser.

Thiofucusol C_5H_4OS. Bildung und Eigenschaften wie jene des Thiofurfurol Bei der Destillation von Farnkraut (Pteris aquilina) mit verd. Schwefelsäure STENHOUSE ein von Furfurol und Fucusol verschiedenes Oel.

4. **Pyromekonsäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Mekonsäure $C_7H_4O_7$ $+ C_5H_4O_3$. — Die überdestillirte Säure enthält etwas Komensäure $C_6H_4O_5$ beigemen *J. pr.* [2] 19, 181) und wird deshalb durch Rektifikation gereinigt (IHLÉE, *A.* 188, 31). — vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 117° (OST); Siedep.: 227—228° (i. In heifsem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Aether, in $CHCl_3$. Verflüchtigt sich nur wenig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei 100° Lakmus weinroth. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung. Salpetersä dirt zu CO_2 und Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien oder Erden entstehen C Ameisensäure. — Die Salze sind sehr unbeständig, sie zersetzen sich beim Koc Wasser und bräunen sich im trocknen Zustande meist schon bei 100°. Die saur geben an Aether grofse Mengen freier Pyromekonsäure ab (OST).

Salze: BROWN, *A.* 84, 32; OST. — Das Ammoniaksalz verliert beim Stehe Luft das meiste Ammoniak (O.). — $Na.C_5H_3O_3.C_5H_4O_3$ (O.). — $K.C_5H_3O_3$ (über Schw getrocknet). Wenig beständige Krystalle (IHLÉE). — $Mg(C_5H_3O_3)_2$. Amorpher Nied unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. *Bildung:* Aus dem NH_4-S Calciumacetat. Kleine Nadeln, löslich in 315 Thln. Wasser bei 15,5°, etwas lei kochendem Alkohol. — $Ca(C_5H_3O_3)_2.2C_5H_4O_3$. *Bildung:* Beim Neutralisiren einer wässrigen Lösung von Pyromekonsäure mit $CaCO_3$. Nadeln, in kaltem Wasser ziemlic löslich (IHLÉE). — $Sr(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,7 Thl bei 20°. — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 39,4 Thln. hält $3H_2O$ (OST). — $Ba(C_5H_3O_3)_2.2C_5H_4O_3$. *Darstellung* wie das analoge Ca-Salz. löslich als dieses in Wasser. — $Pb(C_5H_3O_3)_2$. Krystallinisches Pulver, sehr schwe in heifsem Wasser. — $Fe(C_5H_3O_3)_3$. *Bildung:* Aus Pyromekonsäure und schwefelsaure oxyd (oder Eisenchlorid, BROWN). Kleine, scharlachrothe Krystalle, sehr schwer l Wasser (STENHOUSE, *A.* 49, 18). — $Cu(C_5H_3O_3)_2$. Grüne Nadeln, sehr schwer löslich i Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen (STENHOUSE). — Es geling einen Ester der Pyromekonsäure darzustellen (IHLÉE). — Die Verbindungen d mekonsäure mit Säuren zerfallen durch Wasser oder Alkohol sofort in ihre Besta (OST). — $C_5H_4O_3.HCl$. *Bildung:* Beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lös Pyromekonsäure. — Kleine Nadeln, unlöslich in Aether. — $(C_5H_4O_3)_2.H_2SO_4$. Prismen. — H_2SO_4. Nadeln.

Acetylpyromekonsäure $C_7H_6O_4 = C_5H_3(C_2H_3O)O_3$. *Bildung.* Beim Koc Pyromekonsäure mit Chloracetyl (OST). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Sc 91°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid keine F

Brompyromekonsäure $C_5H_3BrO_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer w Pyromekonsäurelösung mit 1 Mol. Brom (BROWN, *A.* 84, 41). — Kleine Prisme löslich in kaltem Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Zersetzt der Destillation.

$Pb(C_5H_2BrO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Jodpyromekonsäure $C_5H_3JO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor Bromjod auf eine kalte, wässrige Pyromekonsäurelösung (BROWN, *A.* 92, 321). — überschüssiges Chlorjod entsteht Jodoform (von BROWN für Jodomekon (gehalten). — Krystallisirt als Alkohol in glänzenden Blättchen; wenig löslich i Wasser, reichlicher in heifsem. Färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth flüchtig.

$Ba(C_5H_2JO_3)_2 + H_2O$. Feine Krystalle, in Wasser oder Alkohol wenig löslich. — Pb(C Amorpher Niederschlag.

opyromekonsäure $C_5H_3NO_5 = C_5H_2(NO_2)O_3$. *Bildung.* Eine Lösung von Pyromekonsäure in 6 Thln. Eisessig wird unter Abkühlen mit 1—1½ Thln. Salehydrat versetzt. Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt *pr.* [2] 19, 190). — Kleine, hellgelbe Prismen, sehr schwer löslich in kaltem schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Aether, C_6H_6, Chloroform. Die Lösungen sich beim Kochen. Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung.

H_2NO_5. Goldgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt tzen sehr heftig; wird durch überschüssiges Alkali, selbst Soda, schon in der Kälte stört. — Ag.Ä. Orangegelbe Krystallwärzchen, unlöslich in kaltem Wasser.

osodipyromekonsäure $C_{10}H_7NO_7 = C_5H_3(NO)O_3.C_5H_4O_3$. *Darstellung.* In Aether wird unter Abkühlung sehr wenig salpetrige Säure eingeleitet und dann eine nge sehr fein pulverisirter Pyromekonsäure eingetragen. Das Gemenge wird geschütler Aether klar abgegossen. Aus demselben krystallisirt die Nitrososäure aus. Leitet trige Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure, so ist dem Produkte stets nekonsäure beigemengt (OST). — Citronengelbe Krystalle, sehr unbeständig; löst r Zersetzung in warmem Wasser oder Alkohol. Dampft man die wässrige Lösung hinterbleibt eine Verbindung der Oxypyromekazonsäure.

pyromekazonsäure $C_5H_5NO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitrosodipyäure mit Wasser entweichen CO_2, HNO_2, HCN u. s. w. und es hinterbleibt die ng $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$. Leichter erhält man letztere durch Behandeln von Nitrokonsäure mit schwefliger Säure (OST). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Aether, in welchem Pyromekonsäure suspendirt ist, filtrirt den gelben Niederschlag ab, hn in Wasser und leitet unter Abkühlen SO_2 ein. Hierbei bleibt Nitropyromekonelöst, während aus der Lösung, nach zweitägigem Stehen, die Doppelverbindung aust.

Verbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$ krystallisirt aus Wasser in spitzwinkeligen, en Tafeln. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; ziemlich beständig. beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen mit Chloroform in ihre Componenten. freie Oxypyromekazonsäure gewinnt man durch Kochen der Doppelver$C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$ mit Chloroform. Sie krystallisirt aus Wasser meist mit $1H_2O$ a, häufig auch wasserfrei in kurzen dicken Prismen, selten in voluminösen Na$2H_2O$. Leicht löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether roform. — Einbasische Säure; durch überschüssige Alkalien oder Basen tritt setzung und Bildung blauer, sehr unbeständiger Niederschläge ein. Mit Eisenebt die freie Säure eine intensive, schmutzig-violette Färbung. Die freie Säure Silberlösung. Sie verbindet sich mit Pyromekonsäure zu der Doppelverbindung $.C_5H_4O_3$. Wird von Zinn und Salzsäure in Pyromekazonsäure übergeführt.

$H_4NO_4.C_5H_5NO_4$. Feine Nädelchen, schwer löslich in kaltem Wasser. $K.C_5H_4NO_4$. — $Ca(C_5H_4NO_4)_2$. Amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. — O_4. Schwer lösliche Nadeln. — $C_5H_5NO_4.HCl$. Harte Krusten, die von Wasser ihre Componenten zerlegt werden.

omekazonsäure $C_5H_5NO_3$. *Bildung.* Bei 8tägiger Behandlung von Oxyzonsäure mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (OST, *J. pr.* [2] 19, 203). — klige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig ol, gar nicht in Aether. Reagirt sauer; reducirt Silberlösung; giebt mit Eisenine intensiv indigoblaue Färbung. Kräftige Säure. Die Salze oxydiren sich sehr der Luft und erzeugen blaue und violette Körper.

$NO_3.HCl$. Kleine Nadeln, scheidet mit Wasser sofort freie Pyromekazonsäure aus.

idopyromekonsäure $C_5H_5NO_3 = C_5H_3(NH_2)O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln opyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] 19, 193). adeln (aus Wasser), leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. neutral; giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, welche durch mehr wird in grün und schliefslich in blutroth übergeht. Reducirt Silberlösung schon ilte. Mit NH_3 und $BaCl_2$ entsteht keine blaue Fällung wie bei Pyromekazonsäure. $NO_4.HCl + H_2O$. Grofse rhombische Säulen, sehr leicht löslich in Wasser; wird durch cht zersetzt; giebt ein Platindoppelsalz.

n $C_7H_8O_3$.

nsäure (Pyrotritarsäure) $CH_3.CO.CH.CH:C:CH_3$ / CO_2H. *Bildung.* Bei der trockillation von Weinsäure, namentlich wenn dieselbe schnell geleitet wird, neben abensäure (WISLICENUS, STADNICKI, *A.* 146, 306). — Bei 6stündigem Kochen von

(5 Thln.) Brenztraubensäure mit einer zur Sättigung ungenügenden **Menge Barytwa** (3 Thle. krystallisirtes Barythydrat) (BÖTTINGER, *A.* 172, 241). Beim **Erkalten kryst**lisirt die meiste Uvinsäure aus. — Der Aethylester entsteht beim Kochen von **Di**bernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure. $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_2H_5(OH) + C_8H_7O_5C$ $+ CO_2$ (HARROW, *A.* 201, 145). — Carbopyrotritarsäure zerfällt beim Erhitzen in und Pyrotritarsäure. $C_8H_8O_5 = CO_2 + C_7H_8O_3$ (HARROW). — *Darstellung.* Ma hitzt 1 Thl. Brenztraubensäure mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydri Stunden lang auf 140°, giefst das Produkt in Wasser und kocht die Flüssigkeit so lang Soda, bis alles Oel verschwunden ist. Auf Zusatz von H_2SO_4 wird jetzt Uvinsäure g (BÖTTINGER, *B.* 13, 1969). — Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, aus A in kurzen dicken Säulen. Schmelzp.: 135° (HARROW). Mit Wasserdämpfen flü sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Löslich in 400 Thln. siedendem W fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und noch leichter in A Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure, von verdünnter Salpeter zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Benzoi $C_7H_6O_2$ ($= C_7H_8O_3 - H_2O$). Wird von Chloracetyl bei 140° nicht angegriffen. giebt ein Chlorid, das mit Wasser in HCl und Uvinsäure zerfällt. Natriumam ist ohne Wirkung. Erwärmt man etwas Pyrotritarsäure mit 2 Tropfen rauchende petersäure und fügt dann 6 Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine rothe Färbung (HARROW).

Salze: BÖTTINGER, *A.* 172, 243. — $Na.C_7H_7O_3 + 2H_2O$ (H.). — $Ca(C_7H_7O_3)_2 +$ Nadeln. — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 5H_2O$. Drusen. — $Zn(C_7H_7O_3)_2 + 8H_2O$ (charakteristisch). in kaltem Wasser leichter löslich als in siedendem. — $Ag.C_7H_7O_3$. Dicker Niederschlag beim Umkrystallisiren in kleine Prismen über.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_7O_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. – Diacetsuccinsäureester (H.). — Anisähnlich riechendes Oel. Siedep.: 208—209° (HA Schwerer als Wasser.

2. **Furfurpropionsäure.** *Bildung.* Aus Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ und Na amalgam (BAEYER, *B.* 10, 357). — Krystallinisch; Schmelzp.: 50—51°. Färbt si Salzsäure gelb; löslich in Wasser und Aether. Geht beim Behandeln mit Brom und mit Silberoxyd in Furonsäure $C_7H_8O_5$ über.

3. **Hydroxybenzoësäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxyuvitinsäure C mit einer kalten zweiprocentigen Lösung von $KMnO_4$ (OPPENHEIM, EMMERLING, 327). — Dünne Nadeln; Schmelzp.: 274,5° (cor.). Nicht unzersetzt flüchtig. Gie Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzo $C_7H_6O_2$ und Wasser.

$Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_7H_7O_3$. Nicht ganz unlöslich in Wasser.

3. Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3 = C_4H_3O.(CH_2)_4.CO_2H$.

Bildung. Aus Furfurangelikasäure $C_9H_{10}O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, NIES, *B.* 10, 1364). — Oel. Geht beim Behandeln mit Brom und Silberoxyd in B furonsäure $C_9H_{12}O_5$ über (TÖNNIES, *B.* 12, 1200).

4. Diallylacetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.CO_2H$.

Bildung. Der **Aethylester** $C_2H_5.C_{10}H_{13}O_3$ entsteht durch Behandeln von acetessigester mit Natriumalkoholat und Bromallyl (WOLFF, *A.* 201, 47). — E neben Allylacetessigester beim Behandeln von Acetessigester mit Jodallyl und (O. HOFMANN, *A.* 201, 77). — Siedep.: 239—241°; spec. Gew. = 0,948 bei 25° Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Kochen mit conc. wässriger Kalilauge in Alkohol Diallylaceton, essigsaures und diallylessigsaures Kalium $K.C_8H_{11}O_2$.

5. Camphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3 = (C_{10}H_{15}O).CO_2H$.

Bildung. Man löst 150 g Campher $C_{10}H_{16}O$ in 500 ccm Toluol und trägt auf 90° erhitzte Lösung 15—17 g Natrium ein. Hierauf wird (bei 90—100°) CO_2 leitet und das Magma mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung scheidet bei tägigem Stehen Borneol ab. Sie wird nach dem Filtriren mit Salzsäure übersätti mit Aether ausgeschüttelt (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 482). $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H$ $+ C_{10}H_{17}NaO$ (Borneol-Natrium) und $C_{10}H_{15}NaO + CO_2 = C_{11}H_{15}NaO_3$. — Mo Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1879, 565), schmilzt unter Zersetzung bei 118—11 123—124° (KACHLER, SPITZER, *B.* 13, 1412). Leicht löslich in Alkohol und wenig in Wasser. Spaltet sich beim Erhitzen völlig in CO_2 und Campher.

Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Na.C_{22}H_{31}O_6$ und $Ba.C_{22}$ KACHLER, SPITZER.

mcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}BrO_3$. *Bildung.* Camphocarbonsäure wird leb-Brom angegriffen. Bei der Darstellung der gebromten Säure muss daher gekühlt SILVA, *B.* 6, 1092). — Krystallpulver; Schmelzp.: 109—110°. Sehr löslich in und Aether, wenig in Wasser. Zerfällt schon beim Kochen mit Alkohol in Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$. Auch die Salze sind sehr wenig beständig.
$_{11}H_{14}BrO_3)_2$ und $Ag.C_{11}H_{14}BrO_3$ sind krystallinische Niederschläge.

n $C_{20}H_{34}O_3$.
alerylendivaleriansäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf msäureäthylester, neben Isovalerylvaleriansäureester u. s. w. (GREINER, *Z.* 1866, $_2H_5.C_5H_9O_2$ + 6Na = $C_{20}H_{33}NaO_3$ + $4C_2H_5.ONa$ + NaOH + H_2. (Ist wahr-ı ein zusammengesetzter Aether). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125,5—128,5°. 295°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es ch CO_2 zerlegt. Mit Blei-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen giebt es flockige läge. Aus dem Natriumsalz und Jodäthyl erhält man ein flüchtiges Aethylderivat.

olithofellinsäure. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Lithofellin-$_{20}H_{36}O_4$ (MALAGUTI, SARZEAU, *A.* 44, 289).

omatinsäure.
ung. Beim Erhitzen von Chlorophyllan mit Aetzkali auf 200—250° (HOPPE,). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt wird durch Salzsäure zerlegt und mit Aether telt. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure verdampft man mit Alkohol und Soda ne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockne den in Wasser gelösten Rückstand mit $BaCl_2$. Die freie Säure ist purpurroth leicht zersetzbar. Ihre ätherische Lösung zeigt charakteristische Absorptions-und ein zweifarbiges Fluorescenzlicht. — Sehr unbeständig. Schon beim Ver-ler ätherischen Lösung an der Luft scheidet sich ein violettschwarzer, in Aether slicher Körper ab. Derselbe löst sich in Soda und liefert ein Natriumsalz, dessen he Lösung roth fluorescirt. — Beim Schütteln von dichromatinsaurem Baryum er und verdünnter Salzsäure wird Phylloporphyrin gebildet, ein in ver-Salzsäure löslicher und daraus durch Baryt als bräunlich-flockiger Niederschlag Körper, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknet.
$_{20}H_{34}O_3)_2$. Hellpurpurrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether weniger in Alkohol.

XXVI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

rakrylsäure $C_7H_6O_3$ = $C_4H_3O.CH:CH.CO_2H$.
ung. Man kocht 8 Stunden lang 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. Natriumacetat hln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, *B.* 10, 357). $C_5H_4O_2$ + $C_2H_4O_2$ = $C_7H_6O_3$ — Lange Nadeln. Riecht zimmtartig. Schmelzp.: 135°. Leicht und schon mit mpfen flüchtig. Löslich in 500 Thln. kaltem Wasser. Wird von conc. Salz-t grüner Farbe gelöst. Mit Natriumamalgam entsteht (in wässriger Lösung) ropionsäure $C_7H_8O_3$.

hyd (Furfurakroleïn) $C_7H_6O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges hyd und Furfurol mit Natronlauge (SCHMIDT, *B.* 13, 2342). $C_5H_4O_2$ + C_2H_4O) + H_2O. — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Furfurol und 2 Thln. Aldehyd ldehyd in 100 Thln. Wasser wird mit 5 Thln. 10procentiger Natronlauge erwärmt, Braunfärbung eintritt. Dann wird mit Weinsäure neutralisirt und destillirt; das Des-ttelt man mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung bis der Siedepunkt auf iegen ist. Der Destillationsrückstand wird zum Erstarren gebracht, abgepresst, aus asser umkrystallisirt und schliefslich sublimirt. — Zimmetartig riechende Nadeln. .: 51°; siedet oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdämpfen chtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem Reducirt Silberoxyd mit Spiegelbildung, dabei in Furfurakrylsäure übergehend. in einer Lösung von Anilin in Eisessig mit grüner Farbe.

rangelikasäure $C_9H_{10}O_3$ = $C_4H_3O.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$.
ung. Bei 12stündigem, allmählichem Erwärmen eines Gemenges von Furfurol, utyrat und Buttersäureanhydrid von 100 bis auf 180° (BAYER, TÖNNIES, *B.*

10, 1364). — Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Natriumamalgam **reducirt zu normaler Furfu** valeriansäure $C_9H_{12}O_3$ (TÖNNIES, *B.* 12, 1200).

Erwärmt man Furfurol mit isobuttersaurem Kalium und Isobuttersäu anhydrid, so beginnt schon bei 70° CO_2 zu entweichen. Bei 150° ist die Reaktio 4 Stunden beendet, und man erhält wesentlich **Furfurbutylen** $C_8H_{10}O = C_4H_3O.$(CH.$CH_2.CH_3$ (BAEYER, TÖNNIES). $C_5H_4O_2 + C_4H_8O_2 = C_8H_{10}O + CO_2 + H_2O$. — Siedep.: 153°.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ sind isomer mit den aromatischen **Oxysäuren** C_nH_{2n} (Salicylsäure u. s. w.).

Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

XXVII. Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Diese Säuren enthalten eine Carboxylgruppe und aufserdem **zwei Hydroxyle.**

1. Glycerinsäure $C_3H_6O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von wässrigem Glycerin $C_3H_8O_3$ mit Salpeter (DEBUS, *A.* 106, 79; SOKOLOW, *A.* 106, 95), daher auch bei der freiwilligen Zerset des Nitroglycerins (WARREN, MÜLLER, *A.* 109, 122). Beim Erhitzen von 1 Vol. Gly und 20 Vol. Wasser und (4 At.) Brom auf 100° (BARTH, *A.* 124, 341). Beim Erwä von Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ mit Wasser; beim Kochen des Silbersalzes der flüss Chlormilchsäure mit Wasser. $Ag.C_3H_4ClO_3 + H_2O = C_3H_6O_4 + AgCl$ (MELIKOW 13, 272). — *Darstellung.* Man mischt (in einer Röhre oder Cylinder) 50 g Glycerin mi Wasser und lässt durch eine Trichterröhre 50 g rauchende Salpetersäure darunter fließen. Gemenge bleibt 3—4 Tage in der Kälte stehen und wird dann im Wasserbade bis auf 90 g dunstet. Den erhaltenen Syrup lässt man längere Zeit stehen, wobei noch langsam Gasent lung stattfindet. Dann giebt man (auf jede Röhre) $^2/_3$ Liter und 133,3 g Bleiweifs hinzu, 1 Tag stehen und erhitzt hierauf 2 Stunden im Wasserbade. Man filtrirt und benutzt di dem ausgeschiedenen Bleisalz abfiltrirte Lauge zum wiederholten Ausziehen des Rücks (MULDER, *B.* 9, 1902). Das Bleisalz wird in heifsem Wasser gelöst und mit H_2S zerlegt.

Dicker Syrup. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. 10stündigem Erhitzen auf 105° entsteht das Anhydrid $C_3H_4O_3$, eine zähe, weiche M die beim Behandeln mit Basen wieder in Glycerinsäure übergeht (DEBUS). Bei trocknen Destillation von Glycerinsäure gehen zunächst Wasser, Ameisensäure, Essig und Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ über, dann folgen Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, CO$_2$ (MOLDENHAUER, *A.* 131, 323), Glycuvinsäure $C_8H_{10}O_6$ und einer syrupför Säure $C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, *A.* 196, 92). — Beim Kochen von Glycerinsäure mit conc. Kalilauge werden Oxalsäure und Milchsäure gebildet. Beim Schmelzen Aetzkali erhält man Ameisensäure und Essigsäure (DEBUS, *A.* 109, 228). — Behandeln von Glycerinsäure mit PJ_3 oder mit conc. wässriger Jodwasserstoffsäure steht β-Jodpropionsäure (BEILSTEIN, *A.* 120, 226). — PCl_5 erzeugt das Chlori αβ-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.COCl$ (WERIGO, *A.* 167, 49; 170, 163). — A tend mit gesättigter Salzsäure im Rohr erhitzt, entsteht Chlormilchsäure und dann Di propionsäure (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). — Bei der durch Spaltpilze bewi Gährung des glycerinsauren Kalks wird entweder wesentlich Essigsäure und da wenig Weingeist und Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 12, 474), oder Ameisensäure, neben Essigsäure und etwas Alkohol (FITZ, *B.* 13, 1312) gebildet.

$NH_4.C_3H_5O_4$. Strahlige Krystalle, zerfliefslich (DEBUS.) — $KC_3H_5O_4.C_3H_6O_4$. Kleine Kry (D.). — $Mg(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$ (GARZAROLLI, *A.* 182, 193). — $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Kr ähnlich dem milchsauren Calcium, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkoho SOKOLOW.) — $Sr(C_3H_5O_4)_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird dur kohol als Krystallpulver gefällt (G.). — $Ba(C_3H_5O_4)_2$. Sehr leicht löslich in kochendem W nicht in Alkohol (S.) — $Zn(C_3H_5O_4)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Undeutliche Krystalle, löslich in Wasser (D.). — $Cd(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen (BARTH). — $Pb(C_3H_5O_4)_2$. Harte tallkrusten, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser (D.). — $Mn(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2$(— $Cu(C_3H_5O_4)_2$. Blaue, mikroskopische Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem W leicht in heifsem, nicht in Alkohol (HUPPERT, *Chem. Centralbl.* 1863, 835; — GARZAROL

Monoäthylester $C_2H_5.C_3H_5O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerinsäur 3—4 Vol. absoluten Alkohol auf 170—190° (HENRY, *B.* 4, 706). — Siedep.: 230—

w. = 1,193 bei 6°. — Salpeterschwefelsäure verwandelt den Ester in ein Dini- $H_3(C_3H_5O_2)(NO_3)_2$, das ein in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet.

cerinsäureanhydrid $C_3H_4O_3$. *Bildung.* Bei längerem Aufbewahren von Gly- e (SOKOLOW, *B.* 11, 679). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem und kochendem Aether. Löslich in 646,8 Thln. kochenden Wassers. Geht durch sehr langsam, schneller beim Kochen mit Kalkmilch, in Glycerinsäure über. Zer- t bei 250°, ohne zu schmelzen.

richlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4 = CCl_3.C(OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Be- von Gallussäure (Salicylsäure oder Phenol) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, ricarballylsäure $C_6H_8O_6$ (SCHREDER, *A.* 177, 282). Beim Behandeln von cetylcyanid mit Salzsäure. $CCl_3.CO.CN + 3H_2O = C_3H_3Cl_3O_4 + NH_3$ (CLAISEN, .ER, *B.* 13, 1938). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Gallussäure und 3 Thle. $KClO_3$ ln. Wasser von 90° in einer Schale und trägt allmählich 14 Thle. käufliche Salzsäure h Schütteln mit Aether wird die Isotrichlorglycerinsäure ausgezogen (Ausbeute 1/20 Thl.), ebt die Tricarballylsäure. — Man erhitzt das Amid mit dem 6—8fachen Gewicht an spec. Gew. = 1,16) auf 100°, im Rohr, und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Säure wird aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (CLAISEN, ANTWEILER). — Lange flache Na- melzp.: 102°. Destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, löst sich in CS_2, Benzol und $CHCl_3$ nur bei Siedehitze; unlöslich in Ligroïn. FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit Alkalien, der Kälte, in Chloroform und Oxalsäure. $C_3H_3Cl_3O_4 = CHCl_3 + C_2H_2O_4$. chen mit Zinn und Salzsäure wird Milchsäure $C_3H_6O_3$ gebildet.

$_2H_2Cl_3O_4 + H_2O$ (?). Prismen (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 198). — Ca.$(C_3H_2Cl_3O_4)_2$. $_3H_2Cl_3O_4)_2$, krystallisiren in Nadeln, lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich ien mit Wasser (S.). Das im Vacuum über H_2SO_4 getrocknete Baryumsalz ist wasserfrei.

d $C_3H_2Cl_3O_3.NH_2$. *Darstellung.* Man versetzt je 5 g auf 0° abgekühltes Trichlor- id mit so viel Salzsäure (bei 0° gesättigt), dass auf 1 Mol. $C_2Cl_3O.CN$ 2 Moleküle ommen. Nach 12stündigem Stehen wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit d krystallisirt sie aus Aether um (CLAISEN, ANTWEILER). — Dicke Tafeln (aus Schmilzt bei 126,5—127° und geht dann in $C_3H_2Cl_3NO_2$ über. Schwer löslich , CS_2, Benzol und Ligroïn, mäßig löslich in Wasser und Aether, leicht in Al- d Aceton.

bindung $C_3H_2Cl_3NO_2 = CCl_3.C(OH)\left\langle{CO \atop NH}\right.$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erhitzen l- auf 90—100° (CLAISEN, ANTWEILER). — Pulver. Schmelzp.: 218°. Sublimirt htigem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in kleinen Blättchen und Prismen. Ziem- t löslich in Aether, schwieriger in Wasser, namentlich in salzsaurem.

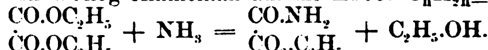
n (Glyceraminsäure oder Amidomilchsäure S. 426 [?]) $C_3H_7NO_3$ = $_2(NH_2)CO_2H$. *Bildung.* Bei 24stündigem Kochen von Sericin (Seidenleim) O_8 mit verdünnter Schwefelsäure (CRAMER, *J. pr.* 96, 76). — *Darstellung.* Man mit Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, bis eine 7—8procentige Leimlösung ent- st 1/4 Vol. Schwefelsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Dann wird mit CaO und das Filtrat, während des Abdampfens, von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau t. Erst krystallisiren Tyrosin und Gyps, dann Serin und zuletzt etwas Leucin. Das l in 40 Thln. kaltem Wasser gelöst, vom Tyrosin abfiltrirt und mit NH_3 und kohlen- mmoniak der gelöste Kalk gefällt. — Krusten oder Drusen monokliner Krystalle. n 32 Thln. Wasser bei 10° und in 24,2 Thln. Wasser bei 20°. Unlöslich in und Aether. Wird von salpetriger Säure in Glycerinsäure übergeführt.

$NO_3.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. — $C_3H_7NO_3.HNO_3$. asche Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_3)_2$. Tiefblaue Krystalle.

in (Thioserin?) $C_3H_7NO_2S$. *Vorkommen.* Als Harnstein oder Harnsediment —. Bei einer Nierenentzündung fand sich Cystin dauernd im Harn, meist auf- d beim Stehen als Bodensatz sich abscheidend (TÖL, *A.* 96, 247). In der Rinds- OETTA, *A.* 99, 299). In typhöser Leber (SCHERER, *J.* 1857, 561). — *Darstel- n* löst Cystinharnsteine in Ammoniak (Unterschied von Harnsäure-Harnsteinen) und an der Luft, oder man löst in Kalilauge und fällt die Lösung mit Essigsäure. — ge Blättchen oder rhombische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. n starken Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch organische aber nicht durch Mineralsäuren fällbar. Bei der Oxydation mit Salpetersäure Schwefelsäure. Mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure entweicht Schwefelwasser- im Erhitzen mit Natron bildet sich Schwefelnatrium (DEWAR, GAMGEE, *J.* 1870, Cystin bildet mit Mineralsäuren krystallisirte Verbindungen.

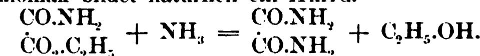
Diese Reaktionen beruhen offenbar auf dem Umstande, dass zweibasische keine gemischten Anhydride bilden, oder dass diese äußerst unbeständig sind und in ihre Componenten zerfallen.

Die Amide zweibasischer Säuren werden genau wie jene der einbasischen bereitet, durch Behandeln der zusammengesetzten Aether oder der Säurechlor Ammoniak, oder auch durch Erhitzen der Ammoniaksalze. Beim vorsichtigen zerfallen einige von ihnen in NH_3 und ein Säureimid $C_2H_4(CO.NH_2)_2$ = $C_2H_4(CO)_2.NH$. Letztere werden leichter erhalten durch Erhitzen der sauren niaksalze. Bei vorsichtigem Erwärmen mit einer äquivalenten Menge Base (an Kalk oder Baryt) nehmen die Imide 1 Mol. Wasser auf und geben Salze der säuren. $C_2H_4.(CO)_2.NH + H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.OH \end{matrix}$. Erwärmen mit überschüssi führt die Aminsäure oder ihre Salze sofort in NH_3 und die Säure C_nH_{2n-4} Beim Erhitzen der Amide mit Ammoniak entsteht zunächst ein Ammoniaksalz d säure. $\begin{matrix} CO.NH_2 \\ \dot{C}O.NH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ \dot{C}O_2.NH_4 \end{matrix}$. Die Aethylester der Aminsäuren bei der Einwirkung von wenig Ammoniak auf die Ester $C_nH_{2n-4}O_4(C_2H_5)_2$.



$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ \dot{C}O.OC_2H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

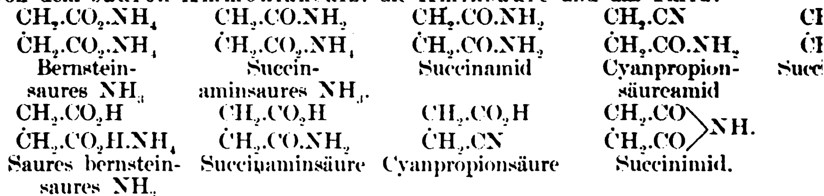
Ueberschüssiges Ammoniak bildet natürlich ein Amid.



$$\begin{matrix} CO.NH_2 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ \dot{C}O.NH_2 \end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Die Nitrile $C_nH_{2n}.(CN)_2$ der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind bis jet dem Cyan) noch nicht aus den Ammoniaksalzen durch Wasserentziehung d worden. Man erhält sie nur durch doppelte Umsetzung aus den Bromiden C mit KCy.

Es leiten sich von einem neutralen Ammoniaksalz ab: das Amid und von dem sauren Ammoniaksalz: die Aminsäure und das Imid:



$\begin{matrix} CH_2.CO_2.NH_4 \\ \dot{C}H_2.CO_2.NH_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ \dot{C}H_2.CO_2.NH_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.NH_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2.CN \\ \dot{C}H_2.CO.NH_2 \end{matrix}$	CI
Bernstein-saures NH_3	Succin-aminsaures NH_3.	Succinamid	Cyanpropion-säureamid	Succ
$\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H.NH_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO.NH_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CN \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NH.$	
Saures bernstein-saures NH_3	Succinaminsäure	Cyanpropionsäure	Succinimid.	

Als Zwischenprodukte zwischen neutralem Ammoniaksalz und Nitril ersch Ammoniaksalz der Aminsäure und das Amid der Cyanfettsäuren. Man sieh dass die Imide isomer mit den Cyanfettsäuren sind.

Alle Ammoniakderivate zweibasischer Säuren zerfallen beim Kochen mit Al Säuren, NH_3 und die Säure. Der Wasserstoff des NH_2 oder NH-Restes kann du kale, besonders Alkyle, vertreten werden.

Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_2$ zweibasischer Säuren (außer Glyoxal) sind bis durch Behandeln der Säurechloride mit Natriumamalgam erhalten worden. I thümlichste Reaktion dieser Körper ist ihr Verhalten gegen Baryt, wobei sie Wasser aufnehmen und in Säuren $C_nH_{2n}O_3$ übergehen. $\begin{matrix} CH_2.COH \\ \dot{C}H_2.COH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}$

Diese Reaktion lässt vermuthen, dass diese vermeintlichen Aldehyde Anhy zweibasisch-zweiatomigen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ sind. $\begin{matrix} CH_2.COH \\ \dot{C}H_2.COH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}\!\!>\!O.$

Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit der Salpetersäure werden ölige, indifferente Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ erhalten, die Halbaldehyde der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ betrachtet hat. Durch Bromwasser geh der That in Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ über. Merkwürdigerweise werden sie aber von der Salpetersäure nicht angegriffen, was nicht für ihre Aldehydnatur spricht. Der Halbaldehyd $C_nH_{2n-2}O_3$ — die Glyoxylsäure $\begin{matrix} CHO \\ \dot{C}O_2H \end{matrix}$ — ist zugleich eine kräftig

Von ketonartigen Derivaten der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ ist bis jetzt nur d ron $C_7H_{12}O = C_6H_{12}.CO$ durch Destillation der Korksäure $C_8H_{14}O_4$ mit Kalk worden. Gewöhnlich zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ beim Glühen mit Kalk in säure und einen Kohlenwasserstoff. $C_nH_{2n-2}O_4 = 2CO_2 + C_{n-2}H_{2n-2}$ (= C_nH

:äthylsuccinyl $\frac{CH_2.CO.C_2H_5}{CH_2.CO.C_2H_5}$ (aus Chlorsuccinyl und Zinkäthyl) ist ein Diketon, ält zwei CO-Gruppen.

säure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

rkommen. Selten im freien Zustande (in Boletus sulfureus), meist an Basen ge- in vielen Pflanzen. Als Ammoniaksalz im Guano. Als Natriumsalz in — und Salicorniaarten. An Kali gebunden (als Kleesalz) in Oxalis acetosella, acetosa u. a. Calciumoxalat findet sich in vielen Wurzeln (Rhabarber, Runkel- is florentina ...), in Lichenarten u. s. w.; ferner in einigen Blasen- und Nierensteinen lbeersteine"), in Harnsedimenten, im Harne der Carnivoren, im Menschenharn, rs nach dem Genuss von Sauerampfer und moussirenden Getränken; in den Ex- en der Raupen u. s. w. und als Mineral (WHEWELLIT). Oxalsaures Eisen- l (Humboldtin) ist in Braunkohlenlagern aufgefunden worden. — *Bildung.* Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, besonders rten, Kohlenhydrate, Pflanzensäuren. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen orga- Säuren (Citronen-, Ameisen-, Weinsäure) und von Glykol mit Aetzkali. Aus C_2Cl_6 At.) festem Kali bei 210—220° (GEUTHER, *A.* 111, 174). Beim Erhitzen von Natrium- alium-) Amalgam im CO_2-Strome auf 360° (DRECHSEL, *A.* 146, 140). $2CO_2 + 2Na$ $_2O_4$. — Beim Stehen einer wässrigen Cyanlösung entsteht oxalsaures Ammoniak. $H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$. Cyan, mit wässriger Aldehydlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246) t concentrirter Salzsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 66) in Berührung, geht in Ox- ær. Cyangas in mit HCl gesättigten, absoluten Alkohol geleitet, erzeugt Oxal- $2CN + 4C_2H_5.OH + 4HCl = C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$ (VOLHARD, *A.* 5). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Holzspäne (die holzigen Abfälle der hlen oder Sägespäne), Aetzkali und Aetznatron auf 240—250°, laugt mit Wasser aus lampft bis zum spec. Gew. 1,35. Beim Erkalten krystallisirt Natriumoxalat, während li als Pottasche in Lösung bleibt. Das Natriumsalz wird mit Aetzkalk gekocht und das xalat mit Schwefelsäure zerlegt. Mit Aetznatron allein, ohne Kali, erhält man viel Oxalsäure (POSSOZ, *J.* 1858, 242; THORN, *J. p.* [2] 8, 182). — Für die Darstellung im erhitzt man 1 Thl. Zucker (oder Glukose, Stärke) mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew.) und verdampft zur Krystallisation. Die Mutterlauge, welche Zuckersäure u. a. K. wird unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure weiter eingedampft (THOMPSON, *J.* 1985). — *Reinigung.* Der Oxalsäure haftet sehr hartnäckig Alkali (Kali) an. Man krystal- deshalb aus siedender (10—15procentiger) Salzsäure um. Die Krystalle werden abge- it wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (STOLBA, *J.* 1874, 571). — EBOLD (*J.* 1875, 519) digerirt man 1 Thl. käuflicher Oxalsäure mit 5 Thln. Wasser, lässt 6 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und dampft das Filtrat auf $^1/_3$ ein. Die iedene Säure wird gewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

ookline Säulen. Spec. Gew. = 1,630 (HUSEMANN); 1,531 (RÜDORFF, *B.* 12, 53 bei 18,5°, gegen Wasser von 4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Verliert das Krystall- sei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure. Su- bei 150—160° unzersetzt, bei stärkerem Erhitzen tritt daneben Zersetzung ein, in $)_2$ und Ameisensäure. Bei 212° schmilzt die wasserfreie Säure; sie zerfällt bei emperatur glatt in CO und CO_2 (LORIN). Verdünnte wässrige Lösungen der re zersetzen sich mit der Zeit (BIZIO, *Z.* 1870, 52), unter Pilzvegetation. Erhitzt B. $^1/_{10}$ Normallösung) $^1/_2$ Stunde lang auf 60—70°, so wird die Zersetzung völlig rt (NEUBAUER, *Fr.* 9, 392). Wird durch eine concentrirte wässrige Lösung bei indifferentes Gas geleitet, so tritt Zerlegung und Abspaltung von CO_2 ein (CAR- 1870, 576). — Eine 5procentige Oxalsäurelösung, der 1% salpetersaures Uran- ugesetzt ist, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst bei 100°. An der Sonne tritt ort lebhafte Zersetzung in CO, CO_2 und Ameisensäure ein (SEEKAMP, *A.* 122. Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100° werden CO_2 und Ameisen- bildet (BERTHELOT, *A.* 98, 139); in höherer Temperatur wird aber auch das Gly- setzt, und man erhält CO_2 und Allylalkohol (TOLLENS). — Wasserentziehende onc. H_2SO_4 u. a.) zerlegen die Oxalsäure in CO und CO_2. Aehnlich wirkt conc. nsäure bei 105°, wobei jedoch auch die Ameisensäure in CO und H_2O zerfällt *B.* 9, 638). — Das stete Zerfallen der Oxalsäure in CO und Ameisensäure macht iflich, dass dieselbe ein kräftiges Reduktionsmittel ist. Beim Zusammenreiben Thln. wasserfreier Oxalsäure mit 21 Thln. trocknem Bleisuperoxyd kommt die as Glühen (BÖTTGER, *J. pr.* 8, 477). Oxalsäure mit Braunstein und verdünnter rwärmt, geht völlig in CO_2 über (Analyse des Braunsteins). Uebermangan- Kalium oxydirt bei 35—40° sofort zu CO_2 (HEMPEL) (Titerstellung der Chamä-

leonlösung)). Die Oxalsäure reducirt Goldlösungen, HJO_3, CrO_3 u. s. w. — Beim Beha mit Zink und Schwefelsäure wird sie zu Glykolsäure $C_2H_4O_3$ reducirt.

Die Oxalsäure ist giftig. Oxalsäure wird in der Kattundruckerei als Ae (bei der Türkischrothfärberei) gebraucht, in der Woll- und Seidenfärberei, zum bleichen u. s. w.

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirte Säure löst sich bei 14,5° in 10,46 Thln. W (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Sie löst sich in 2,5 Thln. kaltem Alkohol, viel leic heifsem, dabei aber zum Theil in Oxaläther übergehend. 100 Thle. reiner Aethe bei 15° 1,266 Thle. Säure. 100 Thle. einer Lösung in Alkohol von 90% halten Thle. und in absolutem Alkohol 19,18 Säure gelöst bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreier Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (ALLUARD, *A.* 133, 292

Bei 0°	3,6 Thle.	Bei 50°	32,1 Thle.
„ 10°	5,3 „	„ 60°	44,5 „
„ 20°	10,2 „	„ 70°	63,5 „
„ 30°	15,9 „	„ 80°	97,8 „
„ 40°	22,8 „	„ 90°	120,0 „

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 17,5 (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 301):

5% . . . 1,0160
10% . . . 1,0271.

Wasserfreie Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Wird in rhombischen Oktaëdern erhalten Behandeln der wasserhaltigen Säure mit conc. Schwefelsäure (REICHARDT, *J.* 186 Auf 1 Thl. Oxalsäure wendet man 12 Thle. H_2SO_4 an (VILLIERS, *Bl.* 33, 415). rasch Wasser an.

Oxalsaure Salze: LENSSEN, SOUCHAY, *A.* 99, 31; 100, 308; 102, 35; 1(105, 245; — RAMMELSBERG, *J.* 1854, 387; 1855, 463; — SCHABUS, *J.* 1854, 392; — N *Z.* 1870, 532. — Die Oxalsäure ist eine kräftige Säure, deren Lösung stark sauer Beim Erhitzen von trocknem Kochsalz mit krystallisirter Oxalsäure entweicht al säure. Aus einer mit Oxalsäure versetzten Lösung von Kochsalz oder Chilisalpet tallisirt (saures) Natriumoxalat (DÖBEREINER, *J. pr.* 15, 317). — Verhalten der O gegen verschiedene Salze: SLATER, *J.* 1856, 445.

Die Oxalsäure bildet neutrale, saure und Doppelsalze. Nur die Sal Alkalien sind in Wasser löslich. Die neutralen Salze der Alkalien reagiren (Anwendung der Oxalsäure in der Alkalimetrie). Alle übrigen Salze sind unlö Wasser und lösen sich in Mineralsäuren. Sie werden beim Glühen zersetzt; das S salz explodirt hierbei heftig.

$(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$. Lange rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,475 (SCHIFF, *A.* 1 Löslich in 23,69 Thln. Wasser bei 15° (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Ammoniaksalze (NH4($C_2H_3O_2$) vermindern die Löslichkeit in Wasser (HEINTZ, *J.* 1862, 276). Zerfällt beim in CO, CO_2, NH_3, Cyan, Blausäure und Oxamid. — $(NH_4).HC_2O_4 + H_2O$. Rhombische K Spec. Gew. = 1,556 (SCHIFF). Entwickelt beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3, Blausäure, säure und lässt einen Rückstand von Oxaminsäure (BALARD). — $(NH_4)HC_2O_4.C_2H_2O_4$- Trikline Krystalle. Löslich in 39,68 Thln. Wasser von 7,8° (N.). — $(NH_4)HSO_4$ + *Bildung.* Beim Eintragen von Diammoniumoxalat in conc. Schwefelsäure und nicht all Kochen (MARIGNAC, *J.* 1857, 135). — Monokline Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus schiefst zuerst Oxalsäure an.

Oxalsaures Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_2H_2O_4$. Trikline flache Prismen. Schwe in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 232).

Methylaminoxalat $(CH_3NH_2)_2.H_2C_2O_4$. Säulen, leicht löslich in Wasser, unl Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 80).

Saures oxalsaures Trimethylamin $N(CH_3)_3.H_2C_2O_4$. Rhombische Blättchen (Lo *J.* 1865, 375).

Oxalsaures Aethylamin (WÜRTZ, *A.* 76, 334). $[N(C_2H_5)H_2]_2.H_2C_2O_4$. Monokli talle (L.). — $N(C_2H_5)H_2.H_2C_2O_4$. Rhombische Blättchen (L.). — Oxalsaures Triäth $N(C_2H_5)_3.H_2C_2O_4$. Rektanguläre Blättchen (L.).

$Li_2.C_2O_4$. Warzen, löslich in 13,1 Thle. Wasser von 19,5°. Unlöslich in Alkohol — $LiH.C_2O_4 + H_2O$. Tafeln, löslich in 14,8 Thln. Wasser bei 10° (RAMMELSBERG); in 1: bei 17° (S., L.).

$Na_2.C_2O_4$. Krystallpulver. Löslich in 31,1 Thl. Wasser bei 15,5°; in 15,8 Thln. s Wasser (S., L.); in 31,6 Thln. bei 13° (N.). — $NaH.C_2O_4 + H_2O$. Kleine, monokline (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 374), löslich in 60,3 Thln. Wasser von 15,5°; in 4,7 Thln. s Wasser (S., L.); in 67,57 Thln. bei 10° (N.).

$K_2.C_2O_4 + H_2O$. Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,080 (SCHIFF). Löslich in 3,03 Thln. Wasser bei 16° (N.). — $KH.C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle. — $(KH.C_2O_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 463; RAMMELSBERG; NICHOLS). Löslich in 26,21 Thln. Wasser von 8° (N.). — $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Trikline Krystalle. Spec. Gew. = 1,85 (SCHIFF). Löslich in 55,25 Thln. Wasser bei 13° (N.). — Sauerkleesalz ist oft $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (NICHOLS), meist aber ein Gemenge dieses Salzes mit dem sauren Salze KHC_2O_4 (FRANZ).

Spec. Gewicht der Lösungen bei 17,5° (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 302).

Procente	$K_2C_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$
1 %			1,0047
2 „		1,0110	1,0093
5 „	1,0337	1,0271	—
10 „	1,0656	—	—
15 „	1,0977	—	—
20 „	1,1306	·	·
25 „	1,1638	—	—

$Rb_2.C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle (PICCARD, *J.* 1862, 125; GRANDEAU, *J.* 1863, 184). $RbH.C_2O_4$. Monokline Krystalle. — $RbH.C_2O_4.H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1246 (bei 18°). Löslich in 47 Thln. Wasser von 21° (STOLBA, *J.* 1877, 242).

$Be.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$. Rhombische Krystalle (DEBRAY, *J.* 1855, 360; 1857, 295). — $BeC_2O_4 + K_2C_2O_4$. In kaltem Wasser wenig löslich. — $Mg.C_2O_4 + 2H_2O$. Sandiges Pulver; löslich in 1500 Thln. Wasser von 16°, in 1300 Thln. siedendem Wasser (S., L.). — $Mg.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $5Mg.C_2O_4 + 13(NH_4)_2.C_2O_4 + 24H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 5(NH_4)_2.C_2O_4 + 8H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 7(NH_4)_2.C_2O_4 + 8H_2O$. — $Mg.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 6H_2O$ (S., L.).

$Ca.C_2O_4 + H_2O$. Krystallpulver aus monoklinen Tafeln bestehend, unter dem Mikroskop couvert-ähnliche Tafeln (SCHMID, *A.* 97, 225). Spec. Gew. = 2,200 (SCHRÖDER, *B.* 12, ...). Dieses Salz bildet sich stets aus concentrirten oder warmen Lösungen. Beim Fällen verdünnter Lösungen, in der Kälte, erhält man ein Gemenge dieses Salzes mit $CaC_2O_4 + 3H_2O$. Letzteres wird rein erhalten durch Auflösen (nicht bis zur Sättigung) von Calciumoxalat in auf ...° erwärmter Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und Stehenlassen in der Kälte. Es krystallisirt in Quadratoktaëdern und ist (von SCHMID) im Safte einiger Cacteen beobachtet worden. — Calciumoxalat ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Chloralkalien und $CaCl_2$, $BaCl_2$. Es löst sich in Mineralsäuren, sowie in heifsen Lösungen von $MgCl_2$, $ZnCl_2$, indem dabei MgC_2O_4, ZnC_2O_4, neben $CaCl_2$ entstehen. Durch überschüssiges Ammoniumoxalat wird aus diesen Lösungen Calciumoxalat gefällt (S., L., *A.* 100, 311). (Trennung des Ca von Mg). Das Krystallwasser entweicht erst bei 205°. Bei höherer Temperatur zerfällt CaC_2O_4 glatt in weifses $CaCO_3$ und CO. Erhitzt man das wasserhaltige Salz sofort auf Rothgluth, so ist der Rückstand von $CaCO_3$ grau. — $Ca.C_2O_4 + CaCl_2 + 7H_2O$. *Bildung.* Durch Auflösen von 1 Thl. CaC_2O_4 in 15 Thln. warmem HCl (spec. Gew. = 1,14) (FRITZSCHE, *J.* 1864, 372 u. P. 28, 121). Beim Uebergiefsen von feuchtem CaC_2O_4 mit conc. $CaCl_2$-Lösung (RAINEY, *J.* 1865, 377). Dünne Tafeln oder Blätter. — $3CaC_2O_4 + CaCl_2 + 8H_2O$ (F.). — $2CaC_2O_4 + CaCl_2 + 24H_2O$ (S., L., — (?) F.).

$Sr.C_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (kalt gefällt), — $Sr.C_2O_4 + H_2O$ (heifs gefällt). Löslich in 12000 Thln. kalten Wassers. — $Sr(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$ (S., L.). — $Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 6H_2O$; — $3Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + ...H_2O$ (RAINEY, *J.* 1865, 377). — $Ba.C_2O_4 + H_2O$. Löslich in 2590 Thln. kalten und in ... Thln. heifsen Wassers. Bei Siedehitze wird das Salz $BaC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ gefällt. Löst sich ... in conc. heifser Oxalsäurelösung. Aus der Lösung krystallisirt [in monoklinen Prismen (SCHMIDT)]: $Ba(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$. Löslich in 392 Thln. Wasser von 17° (S., L.).

$Zn.C_2O_4 + 2H_2O$ (MARCHAND); spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 2,582 bei 17,5°; 2,562 bei 24,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $Zn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + ...H_2O$ (KAYSER); — $Zn.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 4H_2O$ (KAYSER). — $Cd.C_2O_4$ (heifs gefällt); spec. Gew. = 3,310 bei 17° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE). — $Cd.C_2O_4 + 3H_2O$ (kalt gefällt). Löslich in 13000 Thln. kalten Wassers. — $Cd.C_2O_4 + 4(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (RAMMELSBERG). — $Cd.C_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 8(NH_4)_2C_2O_4 + 11H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + ...NH_3 + H_2O$ (S., L.). — $(Hg_2)C_2O_4$. Ganz unlöslich in siedendem Wasser (S., L.). — $2Hg_2C_2O_4 + Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J.* 1858, 402). — $Hg.C_2O_4$. Ganz unlöslich in kaltem Wasser. Explodirt heftig durch Stofs und Schlag. Zerfällt bei 162° glatt in CO_2 und $Hg_2.C_2O_4$ (S., L.). $2HgC_2O_4 = Hg_2C_2O_4 + 2CO_2$. — $Hg.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $Hg.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + ...$ (S., L.).

$Ce_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (NILSON, *B.* 13, 1447). — $Yt_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BUNSEN, BAHR, *A.* 137, ...; DELAFONTAINE, *M.* 5, 167; CLÈVE, HOEGLUND, *M.* 18, 294). — $Yt_2(C_2O_4)_3 + 4K_2C_2O_4 + ...H_2O$; — $Yt_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$ (CL., H.). — $Ce_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$. Löslich in 8175 Thln. Wasser (JOLIN, *M.* 21, 540; — vgl. ERK, *Z.* 1871, 111). — $Er_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BAHR, BUNSEN). Unlöslich in Wasser (CLÈVE, HOEGLUND). — $Er_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$; $Er_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (CL., H.). — $Al_2O_3.2C_2O_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.C_2O_3 +$

$3(NH_4)_2C_2O_4 + 5H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + Na_2C_2O_4 + 5H_2O$ (LENSSEN, LÖWENTHAL, *J.* 1862, 276). — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 2Na_2C_2O_4 + 7H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 3Na_2C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + K_2C_2O_4 + 3H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 2K_2.C_2O_4 + 3H_2O$. — $Al_2O_3.2C_2O_3 + MgC_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 3BaC_2O_4 + 9H_2O$ (COLLIN, *B.* 3, 315). — $Jn_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (WINKLER, *J.* 1867, 266). — TlC_2O_4 (KUHLMANN, *A.* 126, 76). Löslich in 69,27 Thln. Wasser bei 15°, in 11,07 Thln. bei 100° (CROOKES, *J.* 1864, 254 u. 256). — $TlH.C_2O_4 + H_2O$. Löslich in 18,73 Thln. Wasser von 15° (CROOKES). — $Tl_2(C_2O_4)_3$ (?) (WILLM, *Z.* 1865, 491); — $Tl_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$ (STRECKER, *A.* 135, 212).

$Ti(C_2O_4)_2 + 12TiO_2 + 12H_2O$ (ROSE; vgl. HERMANN, *Z.* 1866, 404). — $La_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). — $Yb_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ (NILSON, *B.* 12, 1437). — $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197; CLÈVE, *Bl.* 21, 122). — $Th(C_2O_4)_2 + 2K_2.C_2O_4 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $Sn.C_2O_4$ (HAUSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 104); spec. Gew. = 3,558 bei 18°; = 3,584 bei 23,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $Sn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ (H., L.). Kann auch mit $3H_2O$ erhalten werden (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 465); — $Sn.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + H_2O$ (H., L.). Trikline Krystalle (R.) — $6SnO_2.C_2O_3 + 6H_2O$ (H., L.). — $Pb.C_2O_4$. Zerfällt beim Erhitzen in CO, CO_2, Pb_2O (vgl. MAUMENÉ, *Bl.* 194). — $PbC_2O_4.2PbO$ (PELOUZE, *A.* 42, 206). — $PbC_2O_4 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$ (P.); — $PbC_2O_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (P.).

$As.K_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (S., L., *A.* 105, 255). — $Sb_2O_3.(C_2O_3)_2 + H_2O$ (S., L.; SVENSSON, *B.* 3, 314). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 10H_2O$ (Sv.); — $2Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 1…$ (Sv.); — $Sb(C_2O_4)_2H + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (Sv.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 4…$ (S., L.). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 + 9H_2O$ (Sv.). Krystallisirt mit $10H_2O$ (S., L.). Monokline Krystalle (? RAMMELSBERG, *J.* 1855, 463). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$ (Sv.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (Sv.); hält $12H_2O$, von denen es $6H_2O$ beim Trocknen verliert (S., L.). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 3H_2O$ (Sv.). — $Bi_2(C_2O_4)_3 + 7^1/_2H_2O$ (S., L.); $Bi(OH)C_2O_4 + {}^1/_4H_2O$ (HEINTZ, *A.* 111, 205). — $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 1…$ (S., L.); — $BiK(C_2O_4)_2 + H_2O$ (Sv.); — $BiK(C_2O_4)_2 + 3K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.); $BiK(C_2O_4)_2 + 5K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.).

$Cr(NH_4)_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Blaue, monokline Blättchen (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG); löslich in $1^1/_3$ Thln. Wasser von 15° (BERLIN); — $Cr(NH_4)(C_2O_4)_2 + 4H_2O$. Rothe Krystalle (BERLIN). — $CrNa_3(C_2O_4)_3 + 4^1/_2H_2O$. Blaue, monokline Tafeln (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS, *J.* 1854, 393). — $CrK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Blaue monokline Säulen (M., R., B., SCH); löslich in 5 Thln. Wasser von 15° (B.). *Darstellung.* Man kocht 19 Thle. $K_2Cr_2O_7$ mit 23 Thln. krystallisirtem neutralem Kaliumoxalat und 55 Thln. krystallis. Oxalsäure (CROFT). — $CrK(C_2O_4)_2 + 4H_2O$. Rothe, monokline Krystalle. *Darstellung.* Durch Kochen von 19 Thln. $K_2Cr_2O_7$ mit 55 Thln. krystallis. Oxalsäure (CROFT). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3CaC_2O_4 + 18H_2O$. Rosenrothe Blättchen (BERLIN); krystallisirt mit $36H_2O$ in dunkelvioletten Nadeln (REECE, *C. r.* 21, 1116); — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (R.). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 18H_2O$. Dunkelviolette Nadeln, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser (REECE). Krystallisirt auch mit $12H_2O$ (R.); spec. Gew. = 2,372 bei 27° (CLARKE, KEBLER, *B.* 14, 36) und mit $7H_2O$; spec. Gew. = 2,896 bei 28° (C., K.). — $Di_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252. — $Ur(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. Grünes Pulver (PELIGOT, *A.* 43, 275) aus quadratischen Säulen bestehend (SEEKAMP, *A.* 122, 115). In Wasser fast unlöslich. — $Ur(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4$ (RAMMELSBERG). — $(UrO_2).C_2O_4 + 3H_2O$. Gelbe Krystallkörner (P.); — $(UrO_2).C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$. Gelbe rhombische Säulen (P.); — $(UrO_2).C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 3H_2O$. Gelbe, schiefe rhombische Säulen (EBELMEN, *A.* 43, 296).

$MnC_2O_4 + 2^1/_2H_2O$ (S., L.) Nach GORGEU (*J.* 1858, 245) krystallisirt das in der Kälte gefällte Salz mit $3H_2O$ in rosenrothen, prismatischen Nadeln, während man aus heißen Lösungen farblose Oktaëder mit $2H_2O$ erhält. Ueber Schwefelsäure getrocknet hält es $2H_2O$ (SCHNEIDER, *A.* 113, 78). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,422 — 2,457 bei 21,7° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1398). Löslich in 2460 Thln. kaltem Wasser und in 1250 Thln. siedendem Wasser. Hinterlässt beim Glühen im CO_2-Strome reines MnO (LIEBIG, *A.* 95, — $MnC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$ (S., L.); — $MnC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $MnC_2O_4 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$; — $MnC_2O_4 + 5(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$; — $MnC_2O_4 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + …$ (S., L.). — $MnC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.). — $MnK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (? S., L., *A.* 105,

Eisenoxalate: EDER, VALENTA, *M.* 1, 763. — $Fe.C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL, *J.* 1855. Citronengelbes Pulver, löslich in 4500 Thln. kalten und in 3800 Thln. heißen Wassers (S., Leicht löslich in einer Lösung von Eisenoxydoxalat. Zerfällt beim Erhitzen bei Luftabschluss in CO, CO_2 und FeO, dem nur wenig Eisen beigemengt ist (LIEBIG). — $(NH_4)_2Fe(C_2O_4)_2 + 3H_2O$. Goldgelbe, kleine Krystalle. Ist im feuchten Zustande sehr unbeständig. Scheidet beim Uebergiefsen mit Wasser Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — $K_2.Fe(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (SORCHE, LENSSEN). Hält $1H_2O$ und bildet kleine, goldgelbe Krystalle. Scheidet beim Uebergiefsen mit Wasser Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — Das neutrale Eisenoxydoxalat ist in Wasser löslich. Beim Erwärmen der Lösung auf 100° wird das Oxyd zum Theil zu Oxydul reducirt

— $Fe_2(C_2O_4)_3.2Fe(OH)_3 + 4H_2O$ (bei 100°). Rothbrauner pulvriger Niederschlag. Hinterlässt beim Kochen mit Wasser das gelbbraune, unlösliche Salz $Fe_2(C_2O_4)_3.18Fe(OH)_3$. — $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, SCHABUS). Löslich in 1,17 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Krystallisirt mit $4H_2O$ in hellgrünen Krystallen. Spec. Gew. = 1,785 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 2,34 Thln.; bei 17° in 2,10 Thln.; bei 35° in 1,22 Thln.; bei 55° in 0,56 Thln.; bei 100° in 0,29 Thln. Wasser (E., V.). — $Na_3Fe(C_2O_4)_3 + 4^1/_2H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS). Löslich in 2 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Hält $5^1/_2H_2O$; spec. Gew. = 1,9731 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 3,08 Thln.; bei 17° in 1,69 Thln.; bei 50° in 1,18 Thln.; bei 100° in 0,55 Thln. Wasser (E., V.). — $K_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS; BUSSY). Spec. Gew. = 1,4418 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 21,37 Thln.; bei 17° in 14,97 Thln.; bei 50° in 2,76 Thln.; bei 100° in 0,85 Thln. Wasser (E., V.). Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $K.Fe(C_2O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Olivenbraun; krystallisirt schwer. 1 Thl. löst sich bei 21° in 1,09 Thln. (EDER, VALENTA). — $Fe_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (REECE). — $Fe_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 7H_2O$ und $+ 21H_2O$ (REECE). — $Co.C_2O_4 + 2H_2O$. Rosenrothes Pulver; fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure. Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,325 bei 19° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Metall. — $CoC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). — $Co(OH)C_2O_4 + 5NH_3 + H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 234). — $Co(OH)C_2O_4 + (NH_4)_2SO_4 + 3NH_3$ (G., G.). — $Co_2(C_2O_4)_3 + 12NH_3 + 4H_2O$ (G., G.). — $Co.NO_2.(C_2O_4) + NH_3$ (G., G.; BRAUN, *A.* 132, 43). — $NiC_2O_4 + 2H_2O$. Grüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure (DÖBEREINER; SCHNEIDER, *J.* 1859, 213). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,235 bei 18,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE). Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Nickel. Löst sich in concentrirtem Ammoniak; aus der blauen Lösung scheidet sich beim Stehen ein blauer Niederschlag ab: $NiC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$ (WINCKELBLECH, *A.* 13, 278). (Trennung des Kobalt vom Nickel. LAUGIER, *Berz. J.* 1, 53). — $NiC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). — $NiC_2O_4 - CoC_2O_4 + 4NH_3 + 4^1/_2H_2O$ (RAUTENBERG, *A.* 113, 360).

$Pd.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ und $+ 8H_2O$ (KANE). — $PtC_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 4H_2O$. Kupferrothe Nadeln (S., L., *A.* 105, 256). — $PtCl_2.C_2O_4 + 4NH_3$ (GROS).

$Cu.C_2O_4 + H_2O$ (bei 100°) (HAUSSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 108). Hält nur $^1/_2H_2O$ bei 100° (LÖWE, *J.* 1860, 243). — $CuC_2O_4 + NH_3$ und $CuC_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$ (VOGEL). — $CuC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ (GRAHAM, *A.* 29, 8). Trikline Krystalle (RAMMELSBERG). — $CuC_2O_4 + Li_2C_2O_4 + 2H_2O$ (TROOST, *J.* 1857, 141). — $CuC_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). — $CuC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). Blaue trikline Krystalle. Aus der Lösung scheiden sich später dünne, sechsseitige Prismen des Salzes mit $4H_2O$ aus (V., RAMMELSBERG). — $Ag_2C_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt heftig bei 140° (WÖHLER, *A.* 30, 4). — $Ag_2C_2O_4 + 4NH_3$ (S., L.).

Trimethylsulfinoxalat $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 + H_2O$. Hygroskopische Tafeln (BROWN, BLAIKIE, *J. pr.* [2] 31, 413).

Verhalten der Oxalsäure gegen Alkohole: CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 27, 510; 486. Die **Oxalsäureester** werden durch Zinkalkyle oder ein Gemisch von Zink und Alkyljodür in Ester der Säuren mit O_3 übergeführt. So entsteht aus oxalsaurem Aethyl, C_2H_5J und Zn und Behandeln des Produktes mit Wasser: **Diäthyloxalsäureäthylester** $C(C_2H_5)_2.OH.CO_2.C_2H_5$. — Beim Behandeln der Oxalester mit wenig Ammoniak entsteht ein **Oxaminsäureester**, mit überschüssigem Ammoniak erhält man **Oxamid**. **Oxalester und Alkoholbasen** S. 163. Die nichtflüchtigen Oxalester der (höheren) primären Alkohole zerfallen beim Erhitzen in Alkylen, CO, und Ameisenester (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 29, 489). $(C_8H_{17})_2C_2O_4 = C_8H_{16} + CO_2 + C_8H_{17}.CHO$.

Methylester $(CH_3)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Oxalsäure wird in kochendem Holzgeist gelöst und die Lösung dann abgekühlt (ERLENMEYER, *J.* 1874, 572). Monokline Tafeln; Schmelzp.: 50—51°; Siedep.: 161,2° (REGNAULT); spec. Gew. = 1,1702 bei 17° (KOPP). — Beim Einleiten von Chlor wird zunächst **Tetrachloroxalsäuremethylester** $(CHCl_2)_2.C_2O_4$ gebildet, ein Oel, das mit Wasser sofort in HCl und Oxalsäure zerfällt (MALAGUTI, *A.* 32, 49). — Behandelt man Oxalsäuremethylester mit Chlor im Sonnenlichte, so resultirt **Perchloroxalsäuremethylester** $(CCl_3)_2.C_2O_4$ (CAHOURS, *A.* 64, 313). Derselbe krystallisirt in Blättchen, zerfällt beim Durchleiten durch ein auf 300° bis 400° erhitztes Rohr in CO und $COCl_2$. $(CCl_3)_2.C_2O_4 = CO + 3COCl_2$. Alkalien spalten in Oxalsäure, CO, und HCl. Mit Alkoholen erhält man Oxal- und Chlorameisensäureester $(CCl_3)_2.C_2O_4 + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2.C_2O_4 + 2C_2H_5.CO_2Cl + 4HCl$.

Methyloxalsäure $(CH_3)H.C_2O_4$. *Bildung.* Das **Kaliumsalz** bildet sich aus Oxalsaurem Aethyl und einer Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist (SALOMON, *B.* 8, 1509). $(C_2H_5)_2C_2O_4 + KHO + CH_3OH = (CH_3)K.C_2O_4 + 2C_2H_5.OH$. Es krystallisirt in Blättchen.

Aethylester (Oxaläther) $(C_2H_5)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* 700 g entwässerte Oxalsäure (=1 kg krystallisirter Säure) werden mit 750—800 g absoluten Alkohols (oder Alkohol von 97—98%) destillirt, bis die Temperatur auf 110—112° gestiegen ist. Dann giefst man das Destillat zurück, destillirt und fängt das bei 185° Uebergehende (450 g Oxaläther) besonders auf. Das niedrig Siedende liefert bei der Rektifikation (150 g) Ameisensäureester, neben Alkohol, kohlensaurem und oxalsaurem Aethyl (LÖWIG, *J.* 1861, 598; vgl. CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 27, 510). — Man löst entwässerte Oxalsäure in höchstens dem doppelten Gewicht absoluten Alkohols, sättigt mit trockner Salzsäure, fällt nach mehrstündigem Stehen mit Wasser, rektificirt den wiederholt gewaschenen und über $CaCl_2$ entwässerten Ester (KEKULÉ, *Lehrbuch* 2, 15). — Man erhitzt langsam in einer Retorte, im Oelbade auf 100°, ein Gemisch von 3 Thln. entwässerter (bei 100°) Oxalsäure und 2 Thln. absoluten Alkohol und leitet dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 125—130° den Dampf von 2 Thln. absoluten Alkohol auf den Boden der Retorte (FITTIG, *Grundriss der org. Chemie,* 10. Aufl., S. 198). — Siedep.: 186,1° (cor.); spec. Gew. = 1,0815 bei 18,2° (KOPP). Siedep.: 184° bei 740,8 mm; spec. Gew. = 1,0793 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 27). Wird durch heifses Wasser rasch gespalten. — Natriumamalgam erzeugt Desoxalsäureester $C_3H_3(C_2H_5)_3O_6$. Vermischt man den Oxaläther mit dem dreifachen Gewichte absoluten Alkohols, so erhält man mit Natriumamalgam Glykolsäure und Weinsäure (EGHIS, *J.* 1871, 542; DEBUS, *A.* 166, 109). — Eine Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist zerlegt den Oxaläther in Weingeist und methyloxalsaures Kalium (SALOMON). Mit wenig alkoholischem Aetzkali wird äthyloxalsaures Kalium gebildet. Natrium zerlegt den Ester in CO und Kohlensäureester (ETTLING), neben etwas oxalsaurem und ameisensaurem Natrium und complicirten Säuren (LÖWIG, WEIDMANN). Ebenso wirkt Natriumalkoholat (GEUTHER, *Z.* 1868, 656) und zwar vermag 1 Mol. trocknes Natriumalkoholat bis zu 4 Mol. Oxaläther und 1 Mol. trocknes Kaliumalkoholat über 6 Mol. Oxaläther zu zerlegen (DITTMAR, CRANSTON, *J.* 1870, 4). — Beim Erwärmen von Oxaläther mit Cyanamid entsteht Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_6$.

Perchloroxalester $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* Chlor wird bei 100° und im Sonnenlichte durch Oxaläther geleitet (MALAGUTI, *A.* 37, 66; *J. pr.* 37, 430). — Vierseitige Tafeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 144°. Zerfällt beim Destilliren nach der Gleichung $(C_2Cl_5)_2C_2O_4 = CO + CO.Cl_2 + 2CCl_3.COCl$. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in oxalsaures und trichloressigsaures Kalium ein. Letzteres zerfällt dann weiter in Chloroform, Ameisensäure, HCl und CO_2. Mit Weingeist zersetzt sich Perchloroxalester unter Erhitzung: I. $2(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 3C_2H_5.OH = 3C_2H_5Cl + HCl + 2C_2Cl_3O_2H + C_2Cl_4$ (Chloroxäthid) u. II. $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 2C_2H_5.OH = (C_2Cl_5)H.C_2O_4 + C_2Cl_3O_2H + 2C_2H_5$... Giebt man Wasser zum Gemisch, so fällt Chloroxäthid mit wenig Oxaläther nieder, während Pentachloräthyloxalsäure, Trichloressigsäure u. s. w. gelöst bleiben. — Ammoniak spaltet den Perchloroxalester in Pentachloroxamäthan (und Trichloracetamid?) $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 4NH_3 = C_2Cl_5.C_2O_3(NH_2) + C_2Cl_3O.NH_2 + 2NH_4Cl$.

$(C_2H_5)_2.C_2O_4 + SnCl_4$ (LEWY, *J. pr.* 37, 480). Nadeln. Wird durch Wasser gespalten. — $(C_2H_5)_2C_2O_4 + TiCl_4$ und $+ 2TiCl_4$ (DEMARÇAY, *J.* 1873, 516).

Aethyloxalsäure $(C_2H_5)HC_2O_4$. *Bildung.* Oxaläther giebt mit 1 Mol. in absolutem Alkohol gelösten Aetzkalis einen Niederschlag von $K.(C_2H_5).C_2O_4$ (MITSCHERLICH, *P.* 33, 332). — Die freie Säure ist sehr unbeständig; sie zerfällt mit Wasser sofort in Alkohol und Oxalsäure. Vermuthlich beruht auf ihrer Bildung und Zersetzung das Auftreten von Ameisensäureester bei der Destillation von Oxalsäure mit Weingeist. $C_2H_6O + C_2H_2O_4 = C_2H_5.H.C_2O_4 + H_2O$ und $C_2H_5.H.C_2O_4 = C_2H_5.CHO_2 + CO_2$.

$K.C_2H_5.C_2O_4$. Schuppen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Glühen in Oxaläther und Alkohol (HENRY, *B.* 5, 953).

Chlorid der Aethyloxalsäure $(C_2H_5)O.C_2O_2.Cl$. *Darstellung.* Aus dem Kalisalz und $POCl_3$ (HENRY, *B.* 4, 599). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 1,2160 bei 16°. Besitzt alle Eigenschaften eines Säurechlorides.

Perchloräthyloxalsäure $(C_2Cl_5)H.C_2O_4$. *Bildung.* Bei der Zersetzung von Perchloroxalester mit Weingeist. Durch Lösen von Pentachloroxamäthan in kaltem, wässrigem Ammoniak und Verdunsten im Vacuum erhält man reines perchloräthyloxalsaures Ammoniak (MALAGUTI, *A.* 37, 73). — Sehr zerfliefsliche Nadeln.

$NH_4.(C_2Cl_5.C_2O_4)$. Zerfliefsliche Krystalle. — Das Natriumsalz löst sich in absolutem Alkohol.

Anhydrid der Perchloräthyloxalsäure (Chloroxäthid) $C_8Cl_{10}O_7 = (C_2Cl_5.C_2O_3).O.C_2O_2.(C_2Cl_5O)$. *Bildung.* Aus Perchloroxalester und Weingeist (MALAGUTI). — Oel; spec. Gew. = 1,3485 bei 16,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kalten wässrigen Alkalien, dabei in perchloräthyloxalsaures Alkali übergehend. Bildet mit Ammoniak Chloroxäthamid.

läthylester $(CH_3).(C_2H_5)C_2O_4$. *Bildung.* Bei der Destillation von (CH_3). $(C_2H_5)K.C_2O_4$ (CHANCEL, *J.* 1850, 469). — Siedep.: 160—170°; spec. Gew. = ...

alpropylester $(C_3H_7)_2.C_2O_4$. Siedep.: 209—211°; spec. Gew. = 1,018 bei ...URS, *Bl.* 21, 77). — Unterwirft man ein Gemenge von Propyl- und Isopro... mit trockner Oxalsäure der Destillation, so wird fast auschliefslich normales ...alat gebildet (CAHOURS, DEMARÇAY, *B.* 9, 1610).

tylester $(C_4H_9)_2.C_2O_4$. Siedep.: 224—226°; spec. Gew. = 1,002 bei 14° (CA... 21, 358).

ylester $(C_5H_{11})_2.C_2O_4$ (BALARD, *A. ch.* [3] 12, 309). Beim Erhitzen von ...thylester mit (1 Mol.) Fuselöl auf 220—250° entstehen oxalsaures Isoamyl, Aethylisoamyl, CO, CO_2, Aether $(C_2H_5)_2O$ und Weingeist (FRIEDEL, CRAFTS, ...). — Siedep.: 265°; spec. Gew. = 0,968 bei 11° (DELFFS, *J.* 1854, 26).

yloxalsäure $(C_5H_{11}).H.C_2O_4$ (BALARD).
...$_{11}.C_2O_4)_2 + 2H_2O$. Rektanguläre Blätter, löslich in Wasser. — $Ag.C_5H_{11}O_4$. Blätter, ...wenig löslich.

ester $(C_3H_5)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* Silberoxalat wird mit trocknem Aether und ...ergossen (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 288). — Siedep.: 206—207° bei 754 mm; ...i. D. KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387); spec. Gew. = 1,055 bei 15,5°.

äureester der Glykole existiren nicht. Methylenjodür und Silberoxalat ...um in AgJ, Trioxymethylen, CO und CO_2 (BUTLEROW, *A.* 111, 248). — ...jodür und $Ag_2C_2O_4$ geben AgJ, C_2H_4 und CO_2 (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 252). ...wirken $C_2H_4.Br_2$ und $C_3H_6.Br_2$ (KARETNIKOW, *Ж.* 9, 117). $C_3H_6.Br_2 + Ag_2$. ...$AgBr + C_3H_6 + 2CO_2$. — Verhalten der Oxalsäure gegen mehratomige Alko...s, *A. ch.* [4] 29, 367 und 30, 447.

nhydrid und **Chlorid** der Oxalsäure existiren nicht. PCl_3 und PCl_5 wirken ...lisirte Oxalsäure einfach wasserentziehend (HURTZIG, GEUTHER, *A.* 111, 170). ...$_2O_4 + 2H_2O = PH_3O_3 + 3HCl + CO + CO_2$. — Chloracetyl und Kaliumoxalat ...um nach der Gleichung: $K_2C_2O_4 + 2C_2H_3O.Cl = 2KCl + (C_2H_3O)_2O + CO$ ...EINTZ, *J.* 1859, 279).

der Oxalsäure (Oxamid) $C_2O_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ...oxalat (DUMAS). Beim Stehen einer mit Aldehyd versetzten wässrigen Cyan...BIG, *A.* 113, 246). Bei der Oxydation von Blutlaugensalz mit Salpetersäure ..., *J.* 1849, 293). Aus Blausäure und Wasserstoffsuperoxydlösung (ATTFIELD, ...). Aus Cyankalium, Braunstein und Schwefelsäure (ATTFIELD). 2CNH + ... = $C_2O_2(NH_2)_2$. — Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 (SCHRÖDER, *B.* 12, ...n Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 210° werden gröſsere (monokline, *J.* 1854, 393) Krystalle erhalten (GEUTHER, *A.* 109, 72). Löslich in 10000 ...m Wasser, etwas leichter in heifsem. Löst sich in Ammoniak und Chlor...ng (GEUTHER) leichter als in Wasser. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise; ... Theil zerfällt in Cyan und Wasser. Feste Alkalien sind in der Kälte ohne ...beim Erhitzen tritt Spaltung in NH_3 und Oxalsäure ein. Beim Kochen mit Ammoniak geht alles Oxamid in oxaminsaures Ammoniak über (TOUSSAINT). ...les Oxamids gegen Ameisensäure und Essigsäureanhydrid: SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 301.

...xamid $C_2O_2.N_2H_2Zn$. *Bildung.* Eine Verbindung von Zinkoxamid mit Zinkäthyl ... Zinkäthyl und Oxamid bei 100° (FRANKLAND, *J.* 1857, 419). — $C_2O_2.N_2H_2Hg$. Beim Kochen von Oxamid mit HgO (DESSAIGNES, *A.* 82, 233). Unlösliches Pulver. ...$H_2)_2 + 5CuO$ (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER).

loxamid $C_3H_6N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Methyloxa...$H_5O.C_2O_2.N(CH_3)H$ und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 70). — Mikros...adeln. Schmilzt und sublimirt bei 227—229°.

hyloxamid $C_4H_8N_2O_2 = C_2O_2.[N(CH_3)H]_2$. *Bildung.* Aus Oxaläther und ... (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Aus Methyloxamäthan und Methylamin (WAL... Nadeln. Schmelzp.: 209—210°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Spec. ...281—1,307 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611).

xalmethylin $C_4H_5ClN_2 = \begin{matrix} C:N:CH_2 \\ CCl:N(CH_3) \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Dimethyloxamid ...ntsteht salzsaures Chloroxalmethylin (WALLACH, BÖHRINGER, *A.* 184, 50). ...$_3)H]_2 + 2PCl_5 = C_4H_5ClN_2.HCl + 2HCl + 2POCl_3$. — *Darstellung.* Man ... Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vacuum bei 100°, löst den Rückstand in

kaltem Wasser, übersättigt mit Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. — **Flüssig. Siedep.:** bis 205°. In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar. Reagirt stark alkalisch.

$C_4H_5ClN_2.HCl + H_2O$. Grofse schiefwinklige Prismen, in Wasser und Alkohol ua löslich. — $(C_4H_5ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_5ClN_2.NHO_3 + AgNO_3$ (?). — $C_4H_5ClN_2.C_2H_2O$ Alkohol nicht besonders löslich. — $C_4H_5ClN_2.CH_3J$. Nadeln.

Aethyloxamid $C_4H_8N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Aus Aethyl äthan und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 65). Beim Einleiten von Aethylamin eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Oxamäthan (W.). — Gallertförmig biegsamen Nadeln bestehende Masse. Schmelzp.: 202—203°. Sublimirt. Leicht in heifsem Wasser.

Diäthyloxamid $C_6H_{12}N_2O_2 = C_2O_2.[N(C_2H_5)H]_2$. *a*) Symmetrisches (Wü 76, 334). — *Darstellung.* Man versetzt eine starke wässrige Aethylaminlösung, unter lung mit reinem Oxaläther (WALLACH, *A.* 184, 33). — Nadeln. Spec. Gew. = bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611).

β) Unsymmetrisches $NH_2.C_2O_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthyloxami ester und Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1861, 506). — Löslicher in Wasser als die i Verbindung.

Oxaläthylin $C_6H_{10}N_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Chloroxaläthylin ı wasserstoffsäure und Phosphor (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 511). — Stark narkotis chende Flüssigkeit; Siedep.: 212—213°; spec. Gew. = 0,982. Mit Wasser in jede hältniss mischbar. Starke Base; fällt Metalloxyde. Absorbirt energisch Brom. auf den Organismus wie Atropin (SCHULZ, *B.* 13, 2353).

$C_6H_{10}N_2.HCl$. Zerfliefslich. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Prismen. Schmelzp.: 159 Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Krystalle; löslich in heifsen — $(C_6H_{10}N_2)_2.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 515).

Verbindung mit Jodmethyl $C_6H_{10}N_2.CH_3J$. Oxaläthylin verbindet sich explos mit Jodmethyl (WALLACH, SCHULZE). — Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Wird aus der wässrigen Lösung durch Natron unverändert als schwer erstarrendes Oel — $C_6H_{10}N_2.CH_3J_3$. Dunkle, grünschillernde Nadeln.

Chloroxaläthylin $C_6H_9ClN_2 = \begin{matrix} CN:C_2H_4 \\ \dot{C}Cl:N.C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus Diäthy und PCl_5 (WALLACH); hierbei entsteht zunächst das Chlorid $\begin{matrix} CCl_2.NH.C_2H_5 \\ \dot{C}Cl_2.NH.C_2H_5 \end{matrix}$, da schon bei schwachem Erwärmen in HCl und salzsaures Chloroxaläthylin zerfällt LACH; PIRATH, *B.* 12, 1064). — Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 1,1420 bei 15°. narkotisch. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Sehr leicht lö Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn. — Beim Glühen des Chlorzinkdoppelsal Kalk entsteht Pyrrol(?) (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 515).

$C_6H_9ClN_2.HCl + H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz destillirt unzersetzt. — $(C_6H_9ClN_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Ungemein löslich (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 515). — $C_6H_9ClN_2 + H$ $C_6H_9ClN_2 + 4HgCl_2$. — $(C_6H_9ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_9ClN_2.HJ + H_2O$. Grofse (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 512). — $(C_6H_9ClN_2)_2 + AgNO_3$.Nadeln. — Saures $C_6H_9ClN_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_6H_9ClN_2.CH_3J$. Nadeln. Wird vo kali erst bei anhaltendem Kochen angegriffen, wobei Aethylamin entweicht. Mi oxyd entsteht eine starke Base. — $C_6H_9ClN_2.C_2H_5Br$. — $C_6H_9ClN_2.C_2H_5Br.Br_2$. — C_6 C_2H_5J.

Isochloroxaläthylin (?). Bei der Destillation von Chloroxaläthylin über Aetzkali entsteht eine kleine Menge einer höher siedenden Base, die in Ligroïn g löslich ist. Wie es scheint, geht sie durch Behandeln mit Säuren wieder in gewö Chloroxaläthylin über (WALLACH, STRICKER).

Chlorbromoxaläthylin $C_6H_8ClBrN_2$ (WALLACH, OPPENHEIM, *B.* 10, 1193 *dung.* Giebt man Brom zu einer Lösung von Chloroxaläthylin in Chloroform, tallisiren beim freiwilligen Verdunsten zunächst feine, rothe Nadeln $C_6H_8ClBrN_2$. (Schmelzp.: 112—113,5°). Aus der Mutterlauge erhält man grofse, hochrothe, m metrische Krystalle $C_6H_8ClBrN_2.Br_2$ (Schmelzp.: 132—133°). Beide Arten von Kı sind unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$. Beim Koc Wasser entweicht aus beiden Brom, und auf Zusatz von Kali erhält man das freie bromoxaläthylin, $C_6H_8ClBrN_2$, als ein im Exsiccator allmählich erstarrendes (löst sich sehr wenig in Wasser. Wird von Kali schwer angegriffen. Zersetzt s ständig bei der Destillation.

$ClBrN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_6H_8ClBrN_2 + AgNO_3$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). …er löslich in Wasser, leicht in Alkohol (charakteristisch).

…aläthylin $C_{12}H_{18}N_4$. *Bildung.* Man lässt Natrium bei gewöhnlicher Tempe… eine Lösung von Chloroxaläthylin in Ligroïn einwirken (WALLACH, OPPEN… $C_6H_9ClN_2 + 2Na = C_{12}H_{18}N_4 + 2NaCl$. — Oel; siedet über 300°. — $C_{12}H_{18}N_4$. …$PtCl_4$. Amorpher, sehr schwer löslicher Niederschlag.

…oxaläthylin. Aus Diäthyloxamid und PBr_5 entstehen Krystalle C_7Br_4… (?), welche mit Ammoniak wieder Diäthyloxamid erzeugen. Beim Erhitzen …sie HBr, und man erhält das feste, schwer destillirbare Bromoxaläthylin … (WALLACH, *B.* 9, 1213).

…yläthyloxamid $C_5H_{10}N_2O_2 = N(CH_3.H)C_2O_2N(C_2H_5.H)$. *Bildung.* Aus Methyl…n und Aethylamin oder aus Aethyloxamäthan und Methylamin (WALLACH, *A.* …nd 70). — Schmelzp.: 155—157°. Sublimirt leicht. In heifsem Wasser leichter … in kaltem.

…roxalmethyläthylin $C_5H_7ClN_2$. *Bildung.* Aus Methyläthyloxamid und PCl_5 …H). — Siedep.: 212—213°.

…$lN_2.HCl$. Krystallisirt, wasserhaltig, in Prismen. — $(C_5H_7ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — … $+ AgNO_3$. — $C_5H_7ClN_2.CH_3J$.

…opyloxamid $C_8H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 162° (WALLACH, *B.* 13, 516).

…roxalpropylin $C_8H_{13}ClN_2$. Siedep.: 235°. Riecht stark narkotisch. In Wasser …slich (WALLACH, SCHULZE).

…$ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Derbe gelbe Krystalle.

…amyloxamid $C_{12}H_{24}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_5H_{11})_2$. Schmelzp.: 128—129° (WAL…HULZE).

…roxalamylin $C_{12}H_{21}ClN_2$. Flüssig. Siedep.: 265—270°. Mit Wasserdämpfen … Fast unlöslich in Wasser (WALLACH, SCHULZE).

…yloxamid $C_8H_{12}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_5)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 154°. Siedet …ilweiser Zersetzung bei 274°. Löslich in heifsem Wasser (WALLACH, STRICKER, …).

…abromid $C_2O_2(NH.C_3H_5Br_2)_2$. Unlöslich in Chloroform und den meisten Lö…eln. Lässt sich aus heifsem Eisessig umkrystallisiren. Zersetzt sich oberhalb … zu schmelzen.

…roxalallylin $C_8H_9ClN_2$ (WALLACH, STRICKER).

…yldimethylhydrazin $C_6H_{14}N_4O = C_2O_2[NH.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Oxal… Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172). Blättchen. Schmelzp.: 220°. …lich in Wasser und Alkohol.

…yldiäthylhydrazin $C_2O_2.(C_2H_5.N_2H_2)_2$. (S. 173.)

…yldiäthylnitrosohydrazin $C_2O_2.(C_2H_5.N_2H.NO)_2$. (S. 173.)

…ylenoxamid $C_2O_2.N_2H_2(C_2H_4)$ scheidet sich aus beim Mischen von concentrir…holischem Aethylendiamin mit Oxaläther (HOFMANN, *B.* 5, 247). Die davon Flüssigkeit hält Aethylenoxaminsäureäthylester $N_2.C_2H_4.H_2(C_2O_2.OC_2H_5)_2$. …t amorph, in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. — Der Aminsäureester …rt in Schuppen und löst sich in Alkohol und Wasser.

…ylidendioxamid $C_6H_{10}N_4O_4 = (C_2O_2.N_2H_3)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Einleiten in rohen Aldehyd (BERTHELOT, PÉAN, *A.* 128, 338). $4CN + C_2H_4O + 3H_2O$ …N_4O_4. — Pulvriger Niederschlag (vergl. SCHIFF, *A.* 151, 211).

…minsäure $NH_2.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem Ammonium…ALARD, *A.* 42, 196). Beim Kochen von Oxamid mit Ammoniak bildet sich oxa… Ammoniak (TOUSSAINT, A. 120, 237). Dasselbe Salz erhält man beim Einleiten von …sigem Ammoniakgas in eine kalte alkoholische Lösung von Oxaläther (COPPET, …5). — Oxaminsäure entsteht, neben CO_2 und Oxalsäure, bei der Oxydation von …it $KMnO_4$ (ENGEL, *J.* 1874, 847). — *Darstellung.* Man kocht Oxamid mit über… Ammoniak, bis beim Erkalten kein Oxamid mehr ausfällt, sondern Drusen des Am…es auftreten. Dann wird die gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes eingedampft, HCl übersättigt und nach 12stündigem Stehen in der Kälte die freie Oxaminsäure ab…(TOUSSAINT). — Krystallpulver, löslich in 71 Thln. Wasser bei 14°; in 58 Thln. bei Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 173° unter Zersetzung. Ver…rb beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch in saures Ammoniumoxalat.

Salze: ENGSTRÖM, *J.* 1856, 453; BACALOGLIO, *J.* 1860, 244. — $NH_4.C_2H_2NO_3$. kline Krystalle (SENARMONT, *J.* 1857, 296). In kaltem Wasser und Alkohol sehr we lich (COPPET). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $1^1/_2H_2O$ in Körnern (E.). $C_2H_2NO_3 + ^1/_2H_2O$ (E.). — $K.C_2H_2NO_3 + H_2O$ (E.). — $Mg.(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$. Lö 54,7 Thln. Wasser von 14° und in 4,98 Thln. siedenden Wassers (E.). — $Ca(C_2H_2N$ $4H_2O$. Löst sich (wasserfrei) in 638 Thln. Wasser von 13° und in 24,6 Thln. siedenden (E.). — $Ba(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$. Löslich (wasserfrei) in 537 Thln. Wasser von 13° 25,6 Thln. bei 100°. — $Pb(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Pb(OH)(C_2H_2NO_3)$. Unlöslid derschlag (BCL.). — $Fe(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Ni(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (B $Cu(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Ag.C_2H_2NO_3$. Nadeln (BALARD).

Methylester (Oxamethylan) $C_3H_5NO_3 = CH_3.C_2H_2NO_3$. *Bildung.* Bei leiten von Ammoniakgas in geschmolzenes oxalsaures Methyl (DUMAS, PELIGOT, 46). — Würfel.

Aethylester (Oxamäthan) $C_4H_7NO_3 = C_2H_5.C_2H_2NO_3$. *Bildung.* Au äther und NH_3-Gas (DUMAS, BOULLAY). Aus oxalsaurem Methyl und alkoh NH_3 (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 12, 434). — *Darstellung.* Eine Lösung von (1 Mol.) C in 2—3 Vol. Alkohol wird bei 0° mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks ganz allmäh setzt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, Rhombische Blättchen. Schmilzt bei 114—115° (WALLACH). Giebt beim Erhit P_2O_5 (oder PCl_5) Cyanameisensäureester $CN.CO_2.C_2H_5$.

Oxamäthanchlorid (Dichlorglycinester) $C_4H_7Cl_2NO_2 = NH_2.CCl_2.C$ *Bildung.* Aus gleichen Molekülen Oxamäthan und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 8). Versetzen mit 2 Vol. Ligroïn wird das gebildete $POCl_3$ aufgelöst. — Sehr unbe Krystalle, die fortwährend HCl verlieren und in $NH:CCl.CO_2.C_2H_5$ übergehe Wasser zerfallen sie heftig in HCl und Oxamäthan. Beim Erhitzen tritt Spal HCl und Cyanameisensäureester ein. — Alkohole (und Phenole) erzeugen Oxam ester der angewandten Alkohole. $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + C_4H_9.OH = HCl + N$ $CO_2.C_2H_5 + C_4H_9(OH) = NH : C(OC_4H_9).CO_2.C_2H_5 + 2HCl = C_2H_5Cl + HCl$ $C(OC_4H_9).CO_2H$ (= $NH_2.CO_2.C_4H_9$) (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 506). — Bl zum Entfernen des $POCl_3$ benutzte Ligroïn von der Darstellung des Dichlorgly an der Luft stehen, so krystallisiren dicke Prismen von $\begin{matrix}CCl_2.NH.POCl_2\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ (WA Dieselben schmelzen bei 128—130°, lösen sich leicht in Aether und $CHCl_3$, seh in Ligroïn, sehr leicht in NH_3 und Alkalien. Die Lösung in Wasser oder Ar giebt nicht sofort Phosphorsäure-Reaktion. Die Krystalle können unzersetzt aus form umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen zerfallen sie in HCl, $POCl_3$ un ameisensäureester.

Oxaminsäureperchloräthylester (Chloroxaminäthan) $C_4H_2Cl_5NO_3$ = $C_2H_2NO_3$. *Bildung.* Trockner Perchloroxalsäureester wird mit Ammoniakgas und das Produkt mit Aether ausgezogen (MALAGUTI, *A.* 37, 69; 56, 284). — oder rhombische Blätter. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in kochendem Wasse in kaltem. Löst sich in einigen Tagen völlig in Ammoniak zu perchloräthylox Ammoniak $(C_2Cl_5)NH_4.C_2O_4$.

Propylester $C_5H_9NO_3 = C_3H_7.C_2H_2NO_3$ (CAHOURS, *Bl.* 21, 77).

Isobutylester $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_9.C_2H_2NO_3$ (CAHOURS, *Bl.* 21, 358). Schm bis 90° (WALLACH, LIEBMANN, 13, 507).

Isoamylester $C_7H_{13}NO_3 = C_5H_{11}.C_2H_2NO_3$ (BALARD, *A.* 52, 314). Schm bis 93° (WALLACH, LIEBMANN).

Allylester $C_5H_7NO_3 = C_3H_5.C_2H_2NO_3$ (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 295

Methyloxaminsäure $C_3H_5NO_3 = NH(CH_3).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim von saurem oxalsaurem Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). — *Darstell* zerlegt den Methyloxaminsäureäthylester durch Kochen mit Kalkmilch (WALLACH, *A.* — Schmelzp.: 140°. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $Ca(C_3H_4NO_3)_2$. Kr aus heifsen Lösungen wasserfrei in Nadeln, aus kalten Lösungen erhält man Tafeln oder mit $3H_2O$.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4NO_3$. *Darstellung.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) alk Methylamin (WALLACH). — Flüssig; Siedep.: 242—243°. Mit Wasser und Alkohol

Dimethyloxaminsäureäthylester $C_6H_{11}NO_3 = N(CH_3)_2.C_2O_2.OC_2H_5$. *I* Aus Oxaläther und Dimethylamin (HOFMANN, *J.* 1862, 329). — Siedep.: 240—2

oxaminsäure $C_4H_7NO_3 = NH(C_2H_5).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen oxalsaurem Aethylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). — Aus Oxaläther und (HEINTZ, *A.* 127, 43). — *Darstellung.* Man zerlegt den Aethyloxaminsäureäthyl- schütteln mit Kalkmilch, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus I. 184, 58). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Löst n Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt mit conc. Kali schon in der Kälte Wird durch Kochen mit NH_3 nicht zersetzt (H.). — $Ca(C_4H_6NO_3)_2 + 2H_2O$.) Thle. Wasser lösen bei 17,5° 3,17 Thle. des krystallisirten Salzes. Fast unlöslich Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_3)_2 + H_2O$. —

ester (Aethyloxamäthan) $C_6H_{11}NO_3 = C_2H_5.C_4H_6NO_3$. *Darstellung.* Aus id (1 Mol.) conc. alkoholischem Aethylamin (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: Mit Wasser, Alkohol u. s. w. mischbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser ılkohol und Aethyloxaminsäure.

oxamäthanchlorid $C_2H_5O.CO.CCl_2.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Man giefst Aethyl- zu unter Ligroin befindlichem PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 76). — Nadeln oder ıen. Schmilzt etwas über 50°; beim Erhitzen auf 100—105° entweichen C_2H_5Cl Mit Wasser regenerirt das Chlorid Aethyloxamäthan; mit NH_3 erhält man id.

loxaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = N(C_2H_5)_2.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Aus Oxaläther amin (HOFMANN, *J.* 1861, 495; HEINTZ, *A.* 127, 52). — Schiefe rhombische Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt etwas über 80°.

$_2NO_3)_2 + 2H_2O$. Warzige Drusen leichter löslich in Wasser als das Ca-Salz der ısäure. Löst sich in kochendem Alkohol (HEINTZ).

ester $C_2H_5.C_6H_{10}NO_3$. Siedep.: 260° (HOFMANN); 250—254° (HOFMANN, *B.* 3, 779).

oxaminsäure $C_4H_5NO_4 = NH(C_2H_3O).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Der Aethyl- ht aus Aethyloxalsäurechlorid und Acetamid (OSSIKOVSKY, BARBAGLIA, *B.* 5, xamäthan und Chloracetyl bei 120—130° (KRETZSCHMAR, SALOMON, *J. pr.* [2] adeln. Schmelzp.: 54° Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Zerfällt mit n Kali in Weingeist, Oxalsäure, Essigsäure und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

aminsäure-Aethylester $C_8H_{11}NO_6 = NH(C_2O_2.OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Er- Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$ mit Oxamäthan im Rohr, auf 130° . *pr.* [2] 9, 295). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht zer- :ht mit alkoholischem Ammoniak sofort Oxamid; alkoholisches Kali erzeugt ›xalsaures Kalium.

ydroxamsäure $C_2H_4N_2O_4 = C_2O_2.(NH[OH])_2$. *Bildung.* Das Hydroxyl- $NH_3O.C_2H_4N_2O_4$ entsteht beim Aufkochen einer alkoholischen Hydroxylamin- etwas über 3 Mol.) Oxaläther (H. LOSSEN, *A.* 150, 314). — Die freie Säure, aus ylaminsalz mit HCl abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen erpufft bei 165°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen nicht zersetzt. Heifse Salzsäure spaltet in Oxalsäure und Hydroxylamin. — : Säure, doch liefern die Alkalien nur einbasische Salze. Die Salze sind unlöslich in Wasser und explodiren heftig bei 130—180°.

$_3H_4N_2O_4$. Blättchen. — $Na.C_2H_3N_2O_4$. — $K.C_2H_3N_2O_4$. — $Ca.C_2H_2N_2O_4$. Krystall- $a.C_2H_2N_2O_4 + Ba(C_2H_3N_2O_4)_2$. — $Zn.C_2H_2N_2O_4$. — $Ag_2.C_2H_2N_2O_4$.

omere Oxalohydroxamsäure, die löslicher ist, scheint bei Anwendung xaläther zu entstehen (LOSSEN).

oäthylester $C_6H_{12}N_2O_2 = NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$. *Bildung.* Die rbindung des Esters schlägt sich nieder (gemengt mit Salmiak und Oxamid) :en von Cyan in mit Salzsäure nicht völlig gesättigten absoluten Alkohol. $_2O + 2HCl = C_6H_{12}N_2O_2.2HCl$. Der Niederschlag wird abfiltrirt, durch Aether therverbindung ausgezogen und die ätherische Lösung mit festem Kali ge- INNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). — Lange dicke Prismen. Schmelzp.: 25°.

arenitril = **Cyan** (s. d.).

:e der Thioxalsäure. Thioxamid (Sulfoxamid) $C_2H_4N_2SO = NH_2.CO.$ *ldung.* Aus Thioxaminsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak *I. pr.* [2] 9, 137). — Kleine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich leicht in heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird durch Ammoniak te zersetzt.

Methylthioxamid $C_3H_6N_2SO = NH(CH_3).CO.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Thiox säureester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE). — Gelbe Prismen.

Aethylthioxamid $C_4H_8N_2SO = NH(C_2H_5).CO.CS.NH_2$. — Kleine gelbe Nadeln

Thiodiäthyloxamid $C_6H_{12}N_2S_2 = \begin{matrix} CS.NH(C_2H_5) \\ CS.NH(C_2H_5) \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleite trockenem Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorids $\begin{matrix} CCl_2.NH.C_2H_5 \\ CCl_2.NH.C_2H_5 \end{matrix}$ Diäthyloxamid und PCl_5 S. 476) (WALLACH, PIRATH, *B.* 12, 1064). — Große Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°.

Thioxaminsäure (Sulfoxaminsäure). $C_2H_3NSO_2 = NH_2.CS.CO_2H$. *Bil* Trockner H_2S wird in Cyanameisensäureester geleitet, die Flüssigkeit mit einigen T alkoholischen Ammoniaks versetzt und wieder mit H_2S gesättigt. Die Flüssigkeit e zu einem Brei von Thioxaminsäureester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). $CN.CO_2C_2$ $H_2S = CSNH_2.CO_2.C_2H_5$. Aus dem Ester lässt sich durch conc. Kali das Kaliu darstellen. Die freie Thioxaminsäure ist aber nicht existenzfähig: beim Versetze Kaliumsalzes mit Säure wird sofort Schwefel gefällt.

$K.C_2H_2NSO_2$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich bei dunsten. Unlöslich in absolutem Alkohol. — Die übrigen Salze sind meist unlösliche Nieders

Methylester $CH_3.C_2H_2NSO_2$. Hellgelbe Nadeln. Löslich in Wasser, leich Alkohol und Aether. Schmelzp.: 86° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 200).

Aethylester $C_2H_5.C_2H_2NSO_2$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). Citronengelbe Pr Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkoh Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Bleioxydhydrat in H_2S und Cyanam säure-Ester. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird Schwefel abgeschieden. — Behandeln einer ätherischen Lösung mit Jodmethyl entsteht eine krystallinische Su $C_4H_7NSO_2.CH_3J$ (?). — Chlorameisensäureester erzeugt bei 100° Oxamäthan. $CS.NH$ $C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = NH_2CO.CO_2C_2H_5 + C_2H_5Cl + CSO$ (?). — Alkoholisches Amm (oder Alkoholbasen) spaltet in Weingeist und Thioxamid (resp. subtituirte Thiox Beim Zusammenreiben mit conc. Kalilauge geht thioxaminsaures Kalium in Lösun

Isobutylester $C_4H_9.C_2H_2NSO_2$. Lange, citronengelbe Nadeln oder Prismen. Schm 58° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201).

Die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff können als Amm derivate der geschwefelten Oxalsäure betrachtet werden. 1 Mol. Cyan verbindet sich mit 1 Mol. (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] 95, 136) und mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff (Wö *Pogg.* 3, 177).

Flaveanwasserstoff $(CN)_2.H_2S = CN.CS.NH_2$. *Darstellung.* Man leitet Sch wasserstoffgas und überschüssiges Cyangas in einen Kolben, dessen Wände mit Wasser sind. Die gebildeten Krystalle werden durch Aether ausgezogen.

Gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aether. Sehr ständig. — Zerfällt mit verdünntem Kali in Oxalsäure, NH_3 und H_2S, mit co trirtem in K_2S,KCN und KCNS. Giebt mit Silberlösung sofort Ag_2S und Cy (VÖLCKEL, *A.* 38, 319). Die entsprechende Sauerstoffverbindung $CN.CO.NH_2$ ist das C ameisensäureamid (S. 282).

Rubeanwasserstoff $(CN)_2.2H_2S = NH_2.CS.CS.NH_2$ (Dithioxamid). *Darste* Man leitet gleichzeitig Cyangas und überschüssigen Schwefelwasserstoff in Alkohol. Di geschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt.

Kleine gelbrothe, glänzende Krystalle. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, le in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in verd. Kalilauge. Verhält sich gegen lauge und Silberlösung wie Flaveanwasserstoff. Verdünnte kochende Salzsäure spal Oxalsäure, NH_3 und H_2S.

Natriumsalz: WALLACH, *B.* 13, 528. — $Pb.(C_2S_2N_2H_2)$. Pomeranzengelber N schlag. Scheidet mit kochendem Wasser PbS ab. Kalilauge zerlegt sofort in PbS, und KCN.

Aldehyde der Oxalsäure. 1. Glyoxal $C_2H_2O_2 = CHO.CHO$. *Bildung.* der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A.* 102, 20), Glykol (?) (DEBUS, *A.* 110, 32 von rohem Aldehyd (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 249) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* In Cylinder von ¼ Liter Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis auf den Bode schichtenweise 160 ccm käuflicher (50proc.) Aldehyd, 20 ccm Wasser und 64 ccm Salpet (spec. Gew. = 1,37), der man vorher 2—5 ccm rauchende Salpetersäure zugemischt hat, gossen. Nach 5—6 Tagen dampft man die (homogen gewordene, farblose) Lösung a Wasserbade ein und fällt mit conc. Natriumdisulfitlösung (LIUBAWIN, *B.* 10, 1366).

‑s freie Glyoxal wird durch Zerlegen seiner Baryumdisulfitverbindung mit Schwefel‑ ‑rhalten. Es ist amorph zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und . Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glyoxylsäure, von concentrirter zu Oxal‑ ‑xydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht mit ‑n, schon in der Kälte, in Glykolsäure über. $C_2H_2O_2 + H_2O = C_2H_4O_3$. Verbindet ‑ekt mit Ammoniak und Disulfiten. — Glyoxal polymerisirt sich leicht: beim Erhitzen ‑nzoësäure auf 150° oder mit Wasser auf 140—160°. Mit Cyankaliumlösung, in der Kälte, ‑en kohlige, unlösliche Körper. PCl_5 erzeugt einen farblosen, amorphen Körper, ‑h in Weingeist, aber nicht in Wasser löst (L.). —

‑NH_4).$HSO_3 + C_2H_2O_2$. — $2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich ‑ser, nicht in Alkohol. Beim Behandeln mit Soda tritt totale Zerlegung ein (DEBUS). — ‑ + $C_2H_2O_2 + 2^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Man mischt conc. Lösungen des Natriumdisul‑ ‑mit $BaCl_2$ und lässt stehen. — Krystallkrusten, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich ‑ kochendem Wasser, dabei aber zum Theil sich zersetzend in $BaSO_3$, SO_2 und Glyoxal.

‑eaktion auf Glyoxal. Eine sehr verdünnte Glyoxallösung färbt sich beim Er‑ ‑ mit Cyankalium dunkelroth und scheidet, beim Stehen, einen schwarzen ‑en Niederschlag aus, wobei die Lösung braun wird. Ueberschüssige Säuren ver‑ ‑ die Reaktion (LIUBAWIN).

‑xaglyoxalhydrat $C_{12}H_{14}O_{13} = 6C_2H_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von ‑ eine Lösung von Glyoxal in Eisessig (SCHIFF, *A.* 172, 1). — Pulver, unlöslich ‑ser und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in der Kälte. Wenig löslich in ‑dem Alkohol. Geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Glykolsäure über. ‑Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Acetylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{13}$ ‑)O_{13}, ein amorpher, unlöslicher Körper, der beim Kochen mit Alkalien Essigsäure ‑t. — Hexaglyoxalhydrat und Chlorbenzoyl liefern Benzoylhexaglyoxalhydrat $C_7H_5O)O_{13}$ ebenfalls amorph und unlöslich.

‑yoxalacetal $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dichloracetal ‑triumalkoholat (PINNER, *B.* 5, 151). — Siedep. gegen 180°. In Wasser unlöslich. ‑urch starke Säuren völlig zerstört.

‑mmoniakderivate des Glyoxals. Syrupdickes Glyoxal (das eingedampfte Roh‑ ‑t der Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd) verbindet sich lebhaft mit conc. ‑iak. Man kühlt ab und fügt NH_3 hinzu, bis die Masse danach riecht. Hierbei ‑t sich Glykosin $C_6H_6N_4$ (= $3C_2H_2O_2 + 4NH_3 - 6H_2O$) ab, das man abfiltrirt. ‑ltrat hält Ammoniak, Glykolsäure und Ameisensäure. Man kocht, zur Vertreibung ‑moniaks, mit Kalkmilch, filtrirt, dampft zum dicken Syrup ein und fällt mit ‑l. Das alkoholische Filtrat wird erst im Wasserbade, dann über freiem Feuer ‑t. Das über 250° Siedende ist Glyoxalin $C_3H_4N_2$. ($2C_2H_2O_2 + 2NH_3 = C_3H_4N_2$ ‑) + CH_2O_2 [Ameisensäure]) (DEBUS, *A.* 107, 199; LIUBAWIN, *Ж.* 7, 254; WYSS, ‑43; 10, 1365).

‑ykosin $C_6H_6N_4$. Dasselbe fällt (s. o.) braungelb aus. Man löst es in HCl, ent‑ ‑it Thierkohle und fällt mit NH_3 (DEBUS). — Krystallpulver, fast unlöslich in Sublimirt, ohne zu schmelzen, in Nadeln. Löst sich leicht in Säuren und auch ‑ender Natronlauge.

‑salzsaure Salz bildet grosse Krystalle. — $C_6H_6N_4.2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystall‑ ‑chwer löslich in Wasser. — $C_6H_6N_4 + AgNO_3$ (WYSS).

‑oxalin $C_3H_4N_2 = N\begin{matrix}\nearrow CH \\ \searrow CH.CH:NH\end{matrix}$ (WYSS). Dicke Prismen. Schmelzp.: 88—89°. 255°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. ‑reinen Zustande nicht zerfließlich. Dampfdichte = 2,35 (ber. = 2,26). Wird von ‑ure nicht angegriffen. Chamäleonlösung erzeugt Ameisensäure. Chloracetyl und ‑reanhydrid wirken nicht ein. Wasserstoffadditionen (mit Natriumamalgam u. s. w.) nicht. Beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit Kaliumnitrit bildet sich ‑artiger Nitrosokörper.

‑saures und schwefelsaures Glyoxalin sind zerfließlich. — $(C_3H_4N_2.HCl)_2.PtCl_4$. ‑be Prismen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. — Oxalat $C_3H_4N_2$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2,06 Thle. Salz (L.). Siedendes Wasser ‑end mehr. — $C_3H_3AgN_2$. Weißer, amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. ‑m Behandeln mit Alkyljodüren nur wenig substituirte Glyoxaline, sondern hauptsächlich ‑phe, unlösliche, weiche Masse.

‑bromglyoxalin $C_3HBr_3N_2$. *Bildung.* Beim Bromiren einer wässerigen Glyoxalin‑ WYSS, *B.* 10, 1370). — Nadeln, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löslich in

heifsem. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aeth unter Bräunung. Verhält sich wie eine Säure; löst sich i der Schwermetalle unlösliche Niederschläge. — C_3AgBr

Methyltribromglyoxalin $C_3(CH_3)Br_3N_2$. *Bildu* glyoxalins und Jodmethyl (WYSS). — Perlmutterglänzen Wasser und Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkoh flüchtig. — Beim Behandeln seiner alkoholischen Lös Methylglyoxalin $C_3H_3(CH_3)N_2$ ein stark alkalisch $HCl)_2.PtCl_4$. — In gleicher Weise wird Aethyltribr stellt. Es bildet rhombische Tafeln, die bei 61° sc man daraus flüssiges Aethylglyoxalin $C_3(C_2H_5)H$
Beim Kochen von Glyoxalin mit Bromäthyl entst aus dem durch Silberoxyd stark alkalisch reagiren werden. — $(C_3H_3(C_2H_5)N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. sich beim Kochen von Glyoxalin mit Chlorbenzyl d Benzylamin).

2. **Glyoxylsäure** $C_2H_2O_3 = CHO.CO.OH$. *Bild* geist (DEBUS, *A.* 100, 1), Glykol (DEBUS, *A.* 110. 325) mit Salpetersäure. Beim Erhitzen von Dichl 120°. (FISCHER, GEUTHER, *J.* 1864, 316); beim Ko Wasser (DEBUS, *Z.* 1866, 188, PERKIN und DUPPA, *stellung.* Man erhitzt 1 Thl. Dibromessigsäure mit 10 140°. (GRIMAUX, *Bl.* 26, 483). — Darstellung aus Alk
Zäher Syrup; krystallisirt, bei längerem Stehe bischen Prismen von der Formel $C_2H_4O_4$. (PERK löslich. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpf säure oxydirt. Geht beim Behandeln mit Zink über. — Verhält sich wie eine Säure und ein reducirt, bei Siedehitze, Silberlösung unter Spi mit NH_3,H_2S und Disulfiten. Beim Behandeln Bromid. (PERKIN, DUPPA). — Reaktion. Die w mit überschüssigem Kalkwasser einen Niedersc Derselbe zerfällt beim Kochen mit Wasser $Ca_3(C_4H_5O_8)_2 = Ca(C_2H_3O_3)_2 + 2CaC_2O_4 + 2H_2O$ von Glyoxylsäure mit Kali (BÖTTINGER, *B.* 1 säure mit Blausäure und conc. Salzsäure, in d eine Lösung von Calciumglyoxylat mit Anilin Abfiltriren von CaC_2O_4, eine farblose Flüssigk Stehen, einen hellorangegelben Niederschlag ab
Salze: DEBUS, A. 110, 324. — $NH_4.C_2H$ (DEBUS; PERKIN, *B.* 8, 188). — $Ca(C_2HO_3)_2 + 21$ 8°; in 139,6 Thln. bei 18° (PERKIN, DUPPA, *Z.* 18 208); —$3Ca(C_2HO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Wird dur ciumacetat und NH_3 erhalten. Durch Versetzen ei 50—60° wird dasselbe Salz, wasserfrei, erhalten. — schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_2H_2O_4 = Pb(OH$ salzes mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser; — Pb $+ H_2O$ (FISCHER, GEUTHER). — $Ag.C_2HO_3$
$Na.C_2HO_3 + NaHSO_3$. *Bildung.* Aus con säure. — Krystalle, leicht löslich in Wasser. — Ca 130). — Glyoxylsaures und glykolsaures (DEBUS, *A.* 100,9). — Glyoxylsaures und mi $+ 2H_2O$ löslich in 185,5 Thln. Wasser bei 1

Thioglyoxylsäure $C_4H_4O_5S$. *Bildun* wird mit H_2S gesättigt und nach einigem S ist $Ca.C_4H_2O_5S + 3H_2O$. Er ist amorph, beim Kochen damit. (DEBUS). — H_2S in Stehen, den Körper $C_4H_4O_5S$ in Nadeln au äufserst leicht in kaltem Wasser. — Leit Glyoxylsäure, so scheidet sich beim Verd Schwefelsilber filtrirten, Flüssigkeit ein gel in NH_3 unlösliche Theil dieses Harzes en

...h in CS_2, Aether, Benzol. In dem wässrigen Filtrat vom gelben Oel befinden sich hauptsächlich Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ und daneben Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$. (BÖTTINGER, ... 1898, 211).

Anhydrid der Glyoxylsäure (oder Polyglyoxylsäure?) $C_4H_2O_5$ (?). *Bildung.* ... Erhitzen von bromglykolsaurem Silber mit Aether im zugeschmolzenen Rohr oder ... bromglykolsaurem Natrium auf 120—130° (PERKIN, DUPPA). $C_2H_2BrAgO_3 = C_2H_2O_3$ + AgBr. — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser, dabei in Glyoxylsäure übergehend. Ebenso beim Uebergiefsen mit Ammoniak.

Diäthylglyoxylsäure $C_6H_{12}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Perchloräthylen ... Natriumalkoholat entsteht bei 100—120° diäthylglyoxylsaures Natrium, indem zunächst ... Perchloressigsäureäthylester $CHCl_2.CO_2C_2H_5$ gebildet wird, welcher durch überschüssiges Natriumalkoholat in Diäthylglyoxylat übergeht (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit absol. Alkohol auf 120° bildet sich Diäthylglyoxylsäureäthylester (PERKIN, *B.* 8, 1885). Derselbe Ester entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol. (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475). $2CNH + 4C_2H_6O + 4HCl = C_6H_{12}O_4 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$. — *Darstellung* des Natriumsalzes: Man löst 10 Thle. Na in 90 Thln. absol. Alkohol, giefst allmählich 18 Thle. Dichloressigsäure hinzu, kocht eine Stunde lang im Wasserbade und destillirt ... Alkohol im Wasserstoffstrome ab. Den Rückstand löst man in H_2O, säuert mit HCl an, ... neutralisirt das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockne und zieht mit kochendem, absol. Alkohol aus (SCHREIBER, *Z.* 1870, 167). Die freie Säure ist ölartig, leicht zersetzbar. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol und Glyoxylsäure. Die Salze sind ... löslich. $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$. Amorph, zerfliefslich. $Ag.C_6H_{11}O_4$. In Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich fast vollständig beim Kochen mit Wasser (PINNER, KLEIN).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_4$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und C_2H_5J bei 100—130° (SCHREIBER). — Siedep.: 199,2° (corr.); spec. Gew. = 0,994 bei 18°.

Amid $CH(OC_2H_5)_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester, conc. NH_3 und absol. Alkohol in der Kälte (SCHREIBER). — Tafeln. Schmelzp.: 76,5° ; 81—82° (PINNER, KLEIN). Sublimirt bei etwas über 100° unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisobutylglyoxylsäure $C_{10}H_{20}O_4 = CH(OC_4H_9)_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Isobutylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in Isobutylalkohol. (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1478). $2CNH + 3C_4H_{10}O + H_2O = C_4H_9.C_{10}H_{19}O_4 + 2NH_3$.

$Ag.C_{10}H_{19}O_4$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Isobutylester $C_4H_9.C_{10}H_{19}O_4$. Oel. Siedep.: 250—252°.

Amid $C_{10}H_{19}O_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Isobutylester und alkoholischem Ammoniak ... 100°. — Krystallinisch. Schmelzp.: 42—45°.

Amidoglyoxylsäure $C_2H_3NO_3$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Glyoxylsäurelösung mit alkoholischem Ammoniak. (BÖTTINGER, *A.* 198, 217). Der Niederschlag besteht aus dem Ammoniaksalz, welches beim Kochen mit Wasser CO_2 und NH_3 ... Es entsteht dabei eine syrupöse Amidosäure. Das Kalksalz dieser Amidosäure giebt beim Glühen mit Natronkalk Pyrrol. — $Ca(C_2H_2NO_3)_2$. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, dabei die Ammoniakverbindung des ...amidoglyoxylates (S. 482) liefernd (?). — Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des amidoglyoxylsauren Ammoniaks scheidet beim Stehen an der Luft einen rothen Farbstoff, als braunes Pulver, ab. Derselbe löst sich schwer in Alkohol, leichter in Wasser, leicht in verd. Salzsäure zur scharlachrothen Flüssigkeit.

Säuren $C_3H_4O_4$.

1. Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Aepfelsäure (DESSAIGNES, *A.* 107, 251) oder von (roher) Fleischmilchsäure (DOSSIOS, *Z.* 1866, 449) mit K_2CrO_4; bei der Oxydation von Allylen oder Propylen mit kalter $KMnO_4$-Lösung (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97); beim Kochen von Barbitursäure mit Kali (BAEYER, *A.* 130, 143); beim Kochen von Cyanessigsäure mit Alkalien oder Salzsäure (KOLBE, *A.* 131, ...; H. MÜLLER, *A.* 131, 352). Aus β-Dichlorakrylsäureester und Silberoxyd bei 120° (WALLACH, HUNÄUS, *A.* 193, 25). $CCl_2:CH.CO_2C_2H_5 + Ag_2O + H_2O = CO_2H.CH_2.CO_2C_2H_5$ + AgCl. Beim Kochen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ mit Baryt (S. 45...). — *Darstellung.* Man kocht Chloressigsäureester oder Bromessigester (FRANCHIMONT, *B.* 7, 216) mit ...em Cyankalium und Alkohol (von 65—70°), 3—4 Stunden lang im Wasserbade. D... der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verd. Salzsäure übersättigt und im Was...

fast zur Trockne verdunstet. Man zieht die Cyanessigsäure mit Aether aus und zerlegt d durch allmähliches Uebergiefsen mit rauchender HCl bei 100°. Die gebildete Malonsäur mit Aether ausgeschüttelt (PETRIEW, Ж. 10, 64). — Man löst 100 g Chloressigsäure in H_2O, neutralisirt mit 75 g Kaliumcarbonat, giebt 75 g festes Cyankalium (von 98%) hin erwärmt im Wasserbade. Nach beendeter Reaktion fügt man das doppelte Volum conc. säure hinzu, sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas und verdunstet die vom KCl und abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade. Den Rückstand zieht man mit Aether aus (BOU Bl. 33, 574). — CONRAD (A. 204, 125) verfährt ebenso, nur zerlegt er die gebildete Cy säure nicht durch HCl, sondern giebt zur Lösung 100 g KOH und kocht, so lange NH weicht. Dann wird mit HCl neutralisirt, mit $CaCl_2$ heifs gefällt und der Niederschlag die theoretische Menge Oxalsäure zerlegt. Die Lösung der freien Säure wird zur Trock dunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. (Vrgl. GRIMAUX, TCHERNIAK, Bl. 31 MILLER, J. pr. [2] 19, 326). — Blättchen (trikline Tafeln). Schmilzt bei 132° (HEI A. 139, 132) und zerfällt in höherer Temperatur glatt in CO_2 und Essigsäure. Erhitzen von Malonsäure mit Brom und Wasser auf 100° entstehen Tribromessig CO_2, HBr und Bromoform. (BOURGOIN, Bl. 34, 216). Sehr leicht löslich in W löslich in Alkohol und Aether. Kaliummalonat entwickelt bei der Elektrolyse fa Wasserstoff und Kohlensäure (MILLER; vgl. BOURGOIN, Bl. 33, 417). Die Salze sind schwer löslich in Wasser, ausgenommen die Alkalisalze.

Salze: FINKELSTEIN, A. 133, 338. — $Na.HC_3H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Na_2.C_3H_2O_4 + H_2O$ (M Bl. 29, 532). — $KH.C_3H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $K_2.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. Monokline (?) Krystalle. (M — $Mg.C_3H_2O_4$ krystallisirt mit $\frac{1}{2}$, 1 und $2H_2O$. — $Ca.C_3H_2O_4 + 1\frac{3}{4}H_2O$. Fast unlös kaltem Wasser. — $Ba.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem in warzenförmig gruppirten Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol H_2O, das andere Mol. Krystal entweicht nicht bei 150° (charakt.). (PINNER, BISCHOFF, A. 179, 84). — $Zn.C_3H_2O_4 + 2$ — $Cd.C_3H_2O_4$. — $Pb.C_3H_2O_4$. Niederschlag, löslich in Essigsäure. — $Mn.C_3H_2O_4 + 2$ $Co.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. — $Ni.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. — $Cu.C_3H_2O_4 + 3\frac{3}{4}H_2O$; — $Cu.C_3H_2O_4 +$ C $Ag_2.C_3H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, wird durch Kochen mit Wasser nicht veränd

Methylester $(CH_3)_2.C_3H_2O_4$. Siedep.: 175—180°. Spec. Gew. = 1,135 b (OSTERLAND, B. 7, 1286).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_3H_2O_4$. *Darstellung.* 150 g Calciummalonat werden mit absoluten Alkohols übergossen und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Di und nochmaligem Sättigen mit HCl verdunstet man den meisten Alkohol auf dem Was neutralisirt den Rückstand annähernd mit Na_2CO_3 und fällt mit Wasser. (CONRAD, . 126). Ebenso verfährt VENABLE (B. 13, 1651) unter Anwendung von Kaliummalonat.

Flüssig. Siedep.: 195° (FINKELSTEIN). Spec. Gew. = 1,068 bei 18° (gegen von 15°) (CONRAD). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO_2 und säureester. (HJELT, B. 13, 1949). — Im Malonsäureester können 2 Atome Was durch Natrium vertreten werden (ganz wie im Acetessigäther) (CONRAD).

Aethylmalonsäure $(C_2H_5).H.C_3H_2O_4$. *Bildung.* Malonsäureester wird mit KHO in alkoholischer Lösung zerlegt (HOFF, B. 7, 1572). — Beim Behandeln des K salzes mit PCl_5 entsteht das Aethylmalonsäurechlorid $C_2H_5.C_3H_2O_2.Cl$, ei 170—180° siedende Flüssigkeit (HOFF).

Amid $C_3H_2O_2.(NH_2)_2$. Nadeln, löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol ((LAND). Schmelzp.: 170°. (HOFF, J, 1875, 528).

Diäthylmalonamid $C_3H_2O_2(NH.C_2H_5)_2$. Durchsichtige, sechsseitige Tafeln. Schm 149° (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 170).

Chlormalonsäureäthylester $C_7H_{11}ClO_4 = CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei handeln von Malonsäureester mit Chlor. (CONRAD, BISCHOFF, B. 13, 600).

Flüssig. Siedep.: 221—222°. Spec. Gew. = 1,185 bei 20° (gegen Wasser vo Liefert beim Verseifen mit Kalilauge Tartronsäure $C_3H_4O_5$.

Monobrommalonsäure $C_3H_3BrO_4$. Beim Bromiren einer wässrigen (oder äther Malonsäurelösung entstehen CO_2 und Tribromessigsäure, neben Dibromessigsäure. Trä gepulverte Malonsäure in eine Lösung von Brom in $CHCl_3$ ein, so entsteht sofort Di malonsäure. Um die Monobromsäure zu erhalten wird Dibrommalonsäure, in wä Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, wobei aber viel Malonsäure entsteht (PET Ж. 10, 65). — Zerfliefsliche kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Z beim Digeriren mit Silberoxyd in AgBr und Tartronsäure $C_3H_4O_5$.

Das Baryumsalz krystallisirt in vierseitigen Tafeln. Es zersetzt sich beim Koch Wasser. — $Ag_2.C_3HBrO_4$. Krystallinischer Niederschlag; — $AgH.C_3HBrO_4$. Lange Nadeln. sich beim Stehen von Brommalonsäure mit Silberlösung.

Dibrommalonsäure $C_3H_2Br_2O_4$. (PETRIEW). Nadeln, äufserst leicht lösl Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Schwerer löslich in $CHCl_3$

nd CS_2. Schmelzp.: gegen 126°. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in HBr und Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$.

Das **Baryumsalz** krystallisirt in Nadeln; löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. ...setzt sich in der Wärme. — Das **Silbersalz** ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Nitrosomalonsäure $C_3H_3(NO)O_4$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erwärmen von Violursäure mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) im Wasserbade (BAEYER, *A.* 131, 292). Man ...ert, nach dem Erkalten, schwach mit Essigsäure an, fällt mit wenig Alkohol braune ...ocken und dann durch mehr Alkohol nitrosomalonsaures Kalium. — Der **Aethylester** entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natrium...alonsäureester. (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 599).

Um die **freie Säure** zu erhalten, fällt man die kalt gesättigte Lösung des Kalium...es mit Silberlösung und zerlegt das Silbersalz mit HCl. — Prismatische Nadeln, sehr ...cht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser vollständig in Kohlensäure ...d Blausäure: $C_3H_3(NO)O_4 = 2CO_2 + CNH + H_2O$. Die trockne Säure explodirt beim ...hitzen. Wird von Natriumamalgam zu Amidomalonsäure reducirt. Die löslichen (Alkali-) Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Salze: BAEYER. — $K_2.C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. In Wasser sehr leicht löslich. Wird daraus durch ...kohol in Oeltropfen gefällt, die beim langsamen Erstarren Blätter bilden. $Pb.C_3HNO_5 + H_2O$. ...iederschlag. — $Ag_2.C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_3HNO_5$. Gelbes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Spec. ...w. = 1,149 bei 15°. Wird von Kalilauge in Alkohol und Nitrosomalonsäure zerlegt.

Amidomalonsäure $C_3H_3(NH_2)O_4$. *Darstellung.* Man löst nitrosomalonsaures Kalium ... 10 Thln. Wasser und setzt, unter guter Abkühlung, allmählich Natriumamalgam hinzu. ...etzt wird zum Kochen erhitzt. Man säuert mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker und zer...t den (nach einigen Augenblicken entstehenden) krystallinischen Niederschlag mit H_2S unter ...sser. Die wässrige Lösung der freien Säure wird im Vacuum verdunstet (BAEYER).

Glänzende Prismen. Hält Krystallwasser, das im Exsiccator allmählich entweicht. ...mlich leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässrige Lösung zer...t beim Erwärmen glatt in CO_2 und Glycin. $C_3H_3(NH_2)O_4 = CO_2 + C_2H_5NO_2$. Jod ...dirt die wässrige Lösung der Amidomalonsäure zu Mesoxalsäure. $C_3H_3(NH_2)O_4 + 2H_2O + J_2 = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$. $Pb(C_3H_4NO_4)_2$. Fällt aus verdünnten Lösungen ...feinen Nadeln, aus concentrirten, körnig krystallinisch nieder.

2. **Carbacetoxylsäure** $C_3H_4O_4$ (?). *Bildung.* Soll nach WICHELHAUS (*A.* 143, 7 ...) beim Behandeln von β-Chlorpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd entstehen. Nach ...ONSKO. (*B.* 3, 468; 5, 477) wird sie beim Behandeln von α-Dichlorpropionsäure mit ...t erhalten, was BECKURTS und OTTO (*B.* 10, 2039) nicht bestätigt fanden. — Syrup. ...t beim Behandeln mit Natriumamalgam in Glycerinsäure (W.) und beim Behandeln ...HJ in Brenztraubensäure über (W. *A.* 144, 351). Einbasische Säure.

$Ag.\bar{A}$. Graue Nadeln, löslich in Wasser.

Säuren $C_4H_6O_4$.

1. **Bernsteinsäure** (Aethylenbernsteinsäure) $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *Vorkommen.* Im ...stein, im fossilen Holz, in Braunkohlen und Koniferenzapfen (REICH, *J.* 1847/48, 499). ... **Pflanzen:** im Kraut von Lactuca sativa und virosa (KÖHNKE, *Ber. Jahresb.* 25, 443); ... Wermuth (ZWENGER, *A.* 48, 122; vergl. dagegen LUCK, *A.* 54, 118); im blühenden ...t von Chelidonium majus (?) (ZWENGER, *A.* 114, 350); in Papaver somniferum ...ALZ, *J.* 1860, 263) u. a.; in unreifen Trauben (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 9, 982).

Thierkörper: in Echinococcenbälgen (HEINTZ, *A.* 76, 369); in der Thymusdrüse ... Kalbes, in der Schilddrüse und Milz des Rindes (GORUP, *A.* 98, 28). Im Harn des ...es, der Ziege, des Kaninchens und des Pferdes (MEISSNER).

Bildung. Bei der Oxydation organischer Substanzen, besonders der Fette, mit ...petersäure. Entsteht so aus Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 35, 90; 37, 292), japanesischem ...RAMER, *A.* 43, 346) oder Bienenwachs (RONALDS, *A.* 43, 356), Wallrath (RADCLIFF, ...3, 251), Sebacin- und Azelainsäure (ARPPE, *A.* 95, 242 u. *J.* 1864, 377). Bei der ...dation von Buttersäure mit Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 74, 361) oder mit Brom ...210° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283). Bei der Alkoholgährung des Zuckers ...MITT, *J.* 1847/48, 466; PASTEUR, *A.* 105, 264). Bei der Gährung des äpfelsauren ...ums mit faulem Käse (DESSAIGNES, *A.* 70, 102; LIEBIG, *A.* 70, 104, 363). Bei der ...uktion von Aepfelsäure und Weinsäure mit HJ (SCHMITT, *A.* 114, 106; DESSAIGNES, ...115, 120) oder von Fumar- und Maleïnsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, *A. Sp.*

1, 133). Beim Zerlegen von Cyanelayl mit Alkalien oder Säuren (SIMPSON, *A.* 118, 375). Beim Schmelzen von arabischem Gummi, Milchzucker (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76) oder Carminsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 340) mit Aetzkali. Aus Bromessigsäure und Silber bei 130° (STEINER, *B.* 7, 184). $2C_2H_3BrO_2 + 2Ag = C_4H_6O_4 + 2AgBr$. — *Darstellung.* Die in der Medicin (meist als Ammoniaksalz) verwendete Bernsteinsäure wird nur durch Destillation des Bernsteins (bei 280°) bereitet. (Der Retortenrückstand dient zur Bereitung von Bernsteinfirniss). Das Destillat besteht aus einer dunkelbraunen, wässrigen, sauren Flüssigkeit, auf der „Bernsteinöl" schwimmt. Die im Retortenhalse befindliche Bernsteinsäure wird in Wasser gelöst, mit der wässrigen Schicht des Destillates vereinigt und abgedampft. Die erhaltnen braunen Krystalle der Bernsteinsäure werden mit Thierkohle entfärbt. So gewinnt man (höchstens 4% des Bernsteins) an gelblicher officineller Säure. Zur völligen Entfernung der anhaftenden brenzlichen Produkte krystallisirt man die Säure aus Chlorwasser um (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 18, 163) oder besser: man kocht sie eine halbe Stunde lang mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32). *Darstellung* der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Calcium (Vogelbeersaft): LIEBIG, *A.* 70, 104, 363; KOHL, *J.* 1855, 466.

Monokline Säulen. Schmilzt bei 180° und siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Spec. Gew. = 1,552 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17).

100 Theile Wasser lösen (BOURGOIN, *Bl.* 21, 110)

bei	0°	2,88 Thle.	bei	40,5°	15,37	Thle.
„	8,5°	4,22 „	„	48°	20,28	„
„	14,5°	5,14 „	„	78°	60,78	„
„	27°	8,44 „	„	100°	120,86	„
„	35,5°	12,29 „				

100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,20 Thle. (CARIUS, *A.* 142, 146). Bei 15° sind in 100 Thln. einer Lösung in reinem Aether enthalten 1,249 Thle., in Alkohol von 90°, 11,06 Thle. und in absolutem Alkohol 6,98 Thle. Bernsteinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). — Zerfällt in wässriger Lösung, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propionsäure (SEEKAMP). Dieselben Produkte giebt bernsteinsaures Calcium bei der Gährung mit Mikrozymaskreide (von SENS) und etwas Fleisch (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 371). Auch beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat wird etwas Propionsäure gebildet (KOLBE, *A.* 119, 173). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Wird von $KMnO_4$ in neutraler Lösung zu CO_2 und Oxalsäure, in saurer Lösung völlig zu CO_2 oxydirt. (SOROKIN, *Ж.* 11, 383). — Conc. wässriges Natriumsuccinat entwickelt bei der Elektrolyse am — Pol Wasserstoff, am + Pol Kohlensäure, Aethylen und Sauerstoff (KEKULÉ, *A.* 131, 79). So verläuft die Zersetzung nur bei Gegenwart von wenig freiem Alkali. Dem Aethylen ist etwas Acetylen beigemengt. Bei der Elektrolyse von völlig neutralen Natriumsuccinates treten nur O, CO und CO_2 auf (BOURGOIN, *Bl.* 21, 1695). — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 195.

Salze: DÖPPING, *A.* 47, 253; FEHLING, *A.* 49, 154.

$(NH_4)_2.C_4H_4O_4$: — $NH_4.H.C_4H_4O_4$. *Bildung.* Beim Eindampfen der Lösung des neutralen Salzes. — Lange trikline Säulen. — $Na_2.C_4H_4O_4 + 6H_2O$. Monokline Säulen (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 467): — $NaH.C_4H_4O_4$. Trikline Krystalle; — $NaH.C_4H_4O_4 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG). — $K_2.C_4H_4O_4 + 2H_2O$; — $KH.C_4H_4O_4 + 2H_2O$; — $KH.C_4H_4O_4 + C_4H_6O_4$. — $Be.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 21, 162). — $Mg.C_4H_4O_4 + 6H_2O$; — $Mg.C_4H_4O_4 +$ $C_4H_6O_4$ (D.). — $Ca.C_4H_4O_4$. Scheidet sich in der Hitze mit $1H_2O$ und in der Kälte mit $3H_2O$ in Nadeln aus. Löst sich schwer in Wasser: — $Ca(H.C_4H_4O_4)_2 + 2H_2O$. — $Sr.C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (HANDL, *J.* 1859, 279). — $Ba.C_4H_4O_4$ Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in NH_3 und in Weingeist. — $Zn.C_4H_4O_4$; — $Zn.C_4H_4O_4 + 3H_2O$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 31). — $Cd.C_4H_4O_4$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Yt_2(C_4H_4O_4)_3 + 4H_2O$ (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 296). — $Ce.C_4H_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). — $Er_2(C_4H_4O_4)_3$ $+ 9H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND). — $La_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$ (CZUDNOWICZ; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). — $Pb.C_4H_4O_4$; — $Pb.C_4H_4O_4 + 2PbO$ (F. KRUG). — $Mn.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. Trikline Krystalle (HANDL). — $Fe(OH).C_4H_4O_4$. Braunrother Niederschlag (quantitative Trennung des Eisenoxydes und der Thonerde von MnO, ZnO, NiO, CoO). — Das Kobaltsalz krystallisirt monoklin (HANDL). — $Ni.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_4O_4$ (bei 200°); — $Cu.C_4H_4O_4 + 4NH_3$ (SCHIFF, *A.* 123, 45). — $Ag_2.C_4H_4O_4$.

Methylester $(CH_3)_2.C_4H_4O_4$ (FEHLING). Krystalle. Schmelzp.: 20°. Siedep.: 195°.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4$. *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang, am Kühler, ein Gemenge von 20 Thln. Bernsteinsäure, 8 Thle. Alkohol (93%) und 1 Thl. Schwefelsäure (Eg., *B.* 6, 1178). — Man leitet HCl in eine alkoholische Lösung von Bernsteinsäure (FEHLING). Siedep.: 217,7° (cor.); spec. Gew. = 1,0718 bei 0°, = 1,0475 bei 25,5° (KOPP, *A.* 95, 3). Bei der Einwirkung von Kalium (oder Na) entsteht Succinylbernsteinsäureäthylester $(C_4H_4O_2)(C_4H_2O_4)(C_2H_5)_2$. — Beim Erwärmen mit (1 Mol.) Brom werden Bernstein-

$_2H_5$.Br, etwas Bernsteinsäureanhydrid u. s. w. gebildet (URECH, *B.* 13, 1692). — en gegen Jodäthyl und Zink: CLAUS, *A.* 141, 55.
rbindungen. $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4$ + 1, 2 und 4 $TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 130).

rchlorbernsteinsäureester $(C_2Cl_5)_2.C_4Cl_4O_4$. *Bildung.* Beim Chloriren von Bernreester an der Sonne. (CAHOURS, *A.* 47, 294). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 0°. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Lösen in Alkohol in Kohlensäure-, Trichloressignd Chlorosuccäther(=Trichlorpropionsäureäthylester?) $(C_3H_2Cl_3O_2.C_2H_5$. her Weise wirkt conc. Kalilauge ein. — Leitet man Ammoniakgas über Perchlorrsäureester, so entstehen Trichloracetamid, NH_4Cl und das Ammoniaksalz der hlorcyanpropionsäure(?) (Chlorazosuccesäure). $(C_2Cl_5)_2.C_4Cl_4O_4 + 8NH_3 =$ $.NH_2 + 4NH_4Cl + C_4Cl_4NO_2.NH_4$.

thylbernsteinsäure $(C_2H_5).H.C_4H_4O_4$. (HEINTZ, *J.* 1859, 280). *Bildung.* Bei ndigem Kochen von Bernsteinsäureanhydrid (aber nicht von Bernsteinsäure) mit m Alkohol. — Man fällt den gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäureester mit Wasser, irt mit Baryt, verdunstet zur Trockne und zieht mit absolutem Alkohol aus. enig Aether fällt man das in Lösung gegangene Baryumsuccinat.
up, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Die Salze sind meist leicht lösl krystallisiren. — $Ag.C_6H_9O_4$. Nicht krystallisirbar. Schwer löslich.

propylester $(C_3H_7)_2.C_4H_4O_4$. Siedep.: 228° bei 761 mm. Spec. Gew. = 1,009 = 0,997 bei 18,5° (SILVA, *A.* 154, 255).

amylester $(C_5H_{11})_2.C_4H_4O_4$. Siedep.: 289,9° (cor.) bei 728 mm. Spec. Gew. = ei 13°. Erstarrt nicht bei — 16° (GUARESCHI, DEL-ZANNA *B.* 12, 1699).

ylester $(C_{16}H_{33})_2.C_4H_4O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 58°. (TIUTSCHEW, *J.* 1859, 406).

nsteinsaurer Glykol $C_2H_4.C_4H_4O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylensäure auf 300° (LOURENÇO, *A.* 115, 361). — Kleine Krystalle, unlöslich in Wasser her, löslich in siedendem Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation. Ver-Aethylenbromids dargestelltes Aethylensuccinat siedet bei 212° (RICHTER, *J. pr.* 207).

hylenbernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = \begin{matrix}CH_2.CO.O.CH_2.CH_2(OH)\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eron Glykol mit Bernsteinsäure auf 195—200° (LOURENÇO). — Krystalle, löslich er und Alkohol, wenig in Aether. Geht bei 300° in bernsteinsauren Glykol über. ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von $Ag_2.C_6H_8O_5$, nig $Ag.O_6H_9O_5$ beigemischt ist.

nsteinsäuremilchsäureäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_4H_4O_2.(C_2H_5C_3H_4O_3)_2$. *Bildung.* lchsäureester und Bernsteinsäurechlorid (WISLICENUS, *A.* 133, 262). — Siedep.: ° bei 729,6 mm. Entsteht auch beim Erhitzen von äthylbernsteinsaurem Kalium hlorpropionsäureester und Alkohol auf 140°. (WÜRTZ, FRIEDEL, *Rep. p.* [1861] 3, Den Siedep. (des wohl nicht völlig reinen Aethers) geben W. u. F. zu 280° c. Gew. = 1,119 bei 0°.

nsteinsäurechlorid (Succinylchlorid) $C_4H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus Bern- und etwas über) 2 Mol. PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Man destillirt 120° Siedende ab und fällt aus dem Rückstande, durch Ligroin, das Succinylchlorid aus. gtes Phosphoroxychlorid bleibt im Ligroin gelöst. MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 208). — 190°. Spec. Gew. = 1,39. — Erstarrt bei 0° zu tafel- und blätterförmigen en (HEINTZ, *J.* 1859, 280).

nsteinsäureanhydrid $C_4H_4O_3 = \begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}$ O. *Bildung.* Beim anhaltenden Err Bernsteinsäure für sich oder beim Destilliren derselben mit P_2O_5 (d'ARCET, *A. ch.* [2] . aus Bernsteinsäure und 1 Mol. PCl_5 oder aus Chlorbenzoyl und Natriumsuccinat IDT, CHIOZZA). Aus Chloracetyl und Baryumsuccinat oder aus Chlorsuccinyl und acetat. (HEINTZ). Aus Bernsteinsäureester und Chlorbenzoyl bei 250° (KRAUT, 254). $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4 + C_7H_5OCl = C_4H_4O_3 + C_2H_5Cl + C_2H_5.C_7H_5O_2$ (Benzoër). Beim Kochen von Bernsteinsäure mit Chloracetyl (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326); steinsäure und Chlorsuccinyl bei 110—120°; aus Bernsteinsäure und Essigsäurebei 120—150° (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1883). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gen 137 g Bernsteinsäure und 180 g Succinylchlorid. MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 194). — adeln (aus absolutem Weingeist). Schmelzp.: 119,6° (KRAUT). Siedep.: 250°. ig löslich in Aether. Krystallisirt unverändert aus absolutem Alkohol. Geht längerem Kochen mit absolutem Alkohol in Aethylbernsteinsäure über. Ver- BaO_2: BRODIE, *A. Spl.* 3, 217.

Amid der Bernsteinsäure (Succinamid) $C_4H_4O_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Au steinsäureester und wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Fehling, 196). — Nadeln. Löslich in 220 Thln. Wasser von 15°, in 9 Thln. kochendem Unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. Zerfällt bei 200° in Ammoniak und Suc

$Hg.C_4H_6N_2O_2 + 1^1/_2H_2O$. Unlöslich in Wasser (Menschutkin, *A.* 162, 173).

Dimethylsuccinamid $C_4H_4O_2(NH.CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 175° (Wi Kamenski, *B.* 14, 170).

Trisuccinamid $C_{12}H_{12}N_2O_6 = (C_4H_4O_2)_3N_2$. *Bildung.* Aus Succinimidsil Chlorsuccinyl (in ätherischer Lösung). (Gerhardt, Chiozza, *J.* 1856, 507). $Cl_2 + 2C_4H_4O_2NAg = (C_4H_4O_2)_3N_2 + 2AgCl$. — Kleine Krystalle (aus Aether). Sc 83°. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt unter Abscheidung von Succinim

Bernsteinsäurenitril (Aethylencyanid) $C_2H_4(CN)_2$. *Bildung* und *Dars* Man kocht Aethylenbromür mit KCy und Alkohol (spec. Gew. = 0,840) im W (Simpson, *A.* 118, 374; 121, 154). Die vom KBr abfiltrirte Flüssigkeit wird zunächst im Wasserbade, zur Entfernung des Alkohols und dann im luftve Raume. (Nevole, Tscherniak, *Bl.* 30, 101). Entsteht auch bei der Elektr cyanessigsaurem Kalium. (Moore, *B.* 4, 520). — Amorph. Schmelzp.: 54,5° (N Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Alkohol, weniger in CS_2 und Aether. Zersetz der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,023 bei 45° (im flü nicht völlig reinen — Zustande. Simpson). Zerfällt beim Kochen mit Kali o säure in NH_3 und Bernsteinsäure. — Wird von Zinn und Salzsäure in die Base C_4 übergeführt (Fairley).

$C_2H_4(CN)_2 + 4AgNO_3$. Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich i Explodirt beim Erhitzen. (Simpson).

Bernsteinsäureimid (Succinimid) $C_4H_4O_2.NH + H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} \!\!>\! NH$.

Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Bernsteinsäureanhydrid (d'Arcet) Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak oder beim Erhitzen von Succin 200° (Fehling). — *Darstellung.* Bernsteinsaures Ammoniak wird möglichst rasch Tafelförmige, rhombische Oktaëder. Das wasserfreie Succinimid wird aus Aceton in Rhombenoktaëdern erhalten (Bunge, *A. Spl.* 7, 118). Schmelzp.: (Erlenmeyer, *Z.* 1869, 174). Siedep.: 287—288° (Menschutkin, *A.* 162, 1(sich reichlich in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. Geht beim Erwärme äquivalenten Menge Barytwasser in Succinaminsäure über, zerfällt aber beim damit in NH_3 und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Kalkmilch wird vorzugs Succinaminsäure gebildet. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Succinamid über (Menschutkin, *A.* 162, 181). — Der Wasserstoff der N kann durch Metalle (Ag,Hg) und Radikale vertreten werden. — Liefert bei der D über Zinkstaub Pyrrol C_4H_5N. — Verhalten gegen PCl_5, HJ: Bernthsen, *B.*

— $Hg(C_4H_4O_2.N)_2$. Nadeln (Dessaignes, *A.* 82, 234), in Wasser außerordentlich lich, ziemlich leicht in Alkohol (Menschutkin); — $C_4H_4O_2.N.HgCl$. Krystallflitter, leicht löslich (M.). — $C_4H_4O_2.N.Hg.Cy$. (Menschutkin, *A.* 182, 93). — Ag.(*Darstellung.* Man setzt $AgNO_3$ zu einer kochenden, alkoholischen, mit wenig setzten Lösung von Succinimid. — Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und (Laurent, Gerhardt). In wasserhaltigem Zustande $AgC_4H_4O_2N + {}^1/_2H_2O$ erhäl beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser (Gerhardt, Laurent; Teuchert, *A.* oder aus Succinimid und Siberoxyd (Bunge, *A. Spl.* 7, 119). — Kleine Krystalle, Wasser und Alkohol nicht leicht löslich, leichter in kochendem. Giebt mit Jod Jod und mit Chlorsuccinyl Trisuccinamid. Durch Jodäthyl wird Succinimid regenerir Löst sich sehr leicht in Ammoniak. Diese Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten $Ag.C_4H_4O_2N + NH_3$, die mit Kali, schon in der Kälte, Ammoniak entwickeln. (Laurent, G

Jodsuccinimid $C_4H_4O_2.NJ$. *Bildung.* Aus Succinimidsilber und ein von Jod in Aceton. (Bunge, *A Spl.* 7, 119). — Quadratische Prismen, sehr lich in Aceton und Wasser, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°. Silberoxyd Succinimidsilber.

Methylsuccinimid $C_4H_4O_2.N.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von saurem Methylamin (Menschutkin, *A.* 182, 92; *Ж.* 8, 103). — Breite Lamellen. 66,5°; Siedep.: 234°.

Aethylsuccinamid $C_4H_4O_2.N.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Destillation von sa steinsaurem Aethylamin (M.). — Lange lanzettförmige Krystalle. Schmelzp.: 26 234°. Dampfdichte 4,61 (ber = 4,41). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$.

…aminsäure $C_4H_7NO_3 = \frac{CH_2.CO.NH_2}{CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Succin-…er äquivalenten Menge Baryt (TEUCHERT, *A.* 134, 136). — Die Lösung wird …r concentrirt und dann mit Alkohol erst Baryumsuccinat und dann succinamin-…um gefällt. — MENSCHUTKIN, (*A.* 162, 175) kocht (5 Min. lang) Succinimid …ch, filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2, dampft ein und fällt die concentrirte …g mit Weingeist. Ebenso wie Kalk wirkt Bleiglätte (T.).

…ie Säure bildet grofse Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in absol. …n. Schmilzt bei 300°, dabei in Wasser und Succinimid zerfallend. Sehr un-… Geht leicht in NH_3 und Bernsteinsäure über. — Die Salze zersetzen sich … Kochen mit Wasser.

TEUCHERT. — $Mg.(C_4H_6NO_3)_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. In Wasser äufserst leicht löslich …raus nicht krystallisirt erhalten werden. Wird durch Alkohol als Pulver oder in Nadeln … — $Ba.\bar{A}_2$ Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in absol. Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. — …). — $Pb.\bar{A}_2$. *Darstellung.* Man kocht Succinimid mit Bleiglätte und Wasser, fällt mit …nd fällt mit absol. Alkohol. — Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich …ochen mit Wasser. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Nieder-…let sich beim Stehen in rhombischen Säulen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, …sem. —

…succinaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = \frac{CH_2.N.C_2H_5.H}{CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Man erhält das …lz beim Erwärmen von Aethylsuccinimid mit Barytwasser. — $Ba(C_6H_{10}NO_3)_2$. Krystalle, leicht löslich in Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92).

…sinsäurealdehyd $C_4H_6O_2 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ (?) *Bildung.* Bei der Reduktion …chlorid, in einem Gemisch von Eisessig und Aether gelöst, mit Natriumamalgam. … 171, 261). — Flüssig. Siedep.: 201—203°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol … Verbindet sich langsam mit Natriumdisulfit. Reducirt Silberlösung mit …ng. Wird von Chromsäure zu Bernsteinsäure oxydirt. PCl_5 erzeugt Dichlor-…ldehyd $CHCl_2.CH_2.CH_2.COH$ (?). Geht beim Kochen mit Baryt in normale …rsäure über.

…lsuccinyl $C_4H_4O_2.(C_2H_5)_2$ (Aethylendiäthylketon). *Bildung.* Aus Zink-…uccinylchlorid (WISCHIN, *A.* 143, 262). — Flüssig, nicht flüchtig, in Wasser un-…cht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

…rombernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäure, Brom und … 180° (KEKULÉ, *A.* 117, 125); aus Aepfelsäure und rauchender Bromwasser-…i 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 21). In kleiner Menge auch aus Weinsäure oder …e und rauch. HBr bei 100—120° (KEKULÉ, *A.* 130, 30). Aus Fumarsäure …d. HBr bei 100° (FITTIG, *A.* 188, 88). — *Darstellung.* Man erhitzt je 1 g … mit 4 ccm (bei 0° gesättigter) rauch. HBr auf 100°. (FITTIG). — Je 5 ccm Bern-…5 ccm Brom und 5 ccm Chloroform werden 8—9 Stunden lang auf 155—160° er-…rodukt löst man in 4 Thln. heifsem Wasser und filtrirt von der schwerer löslichen …einsäure ab. (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 277). — Beim Erhitzen von 5 g Bernsteinsäure mit … und 40 ccm Wasser (CARIUS, *A.* 129, 8) wird wenig Brombernsteinsäure erhalten. …h dabei $CHBr_3$, C_4HBr_5 u. a. Produkte (ORLOWSKY).

…Krystalle (stumpfe Quadratoktaëder?). Schmelzp.: 159°. Löst sich in 5,2 Thln. … 15,5°. Wird von Natriumamalgam zu Bernsteinsäure reducirt. Zerfällt beim … Silberoxyd in AgBr und Aepfelsäure. — Zerfällt bei mehrstündigem Kochen … in HBr und Fumarsäure $C_4H_4O_4$ (FITTIG). — Das Silbersalz zersetzt sich, … Kälte, unter Abscheidung von AgBr.

…ester $(C_2H_5)_2.C_4H_3BrO_4$. Siedet nicht unzersetzt bei 225—226° (ORLOWSKY). … Kochen mit alkoholischem KCy Cyanbernsteinsäureester.

…bernsteinsäure $C_4H_4Br_2O_4 = \frac{CHBr.CO_2H}{CHBr.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von …re mit Brom und Wasser im Rohr (KEKULÉ, *A.* 117, 123); aus Fumar-… Brom bei 100° (KEKULÉ, *A.* *Spl.* 1, 131). — *Darstellung.* Man erhitzt … nur zu 1/3 gefüllt sein dürfen, mit einem Gemenge von 10,91 g Bernsteinsäure, …m Brom und 10 ccm Wasser auf 168° (165—170°) (BOURGOIN, *Bl.* 19, 148 vrgl. *Spl.* 1, 352).

…Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, (100 Thle. Wasser lösen bei 17° …OURGOIN, *Bl.* 21, 407), leicht in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt

beim Kochen mit Aetzkalk (KEKULÉ) oder Silberoxyd in HBr und Traubensäure $C_4H_6O_6$. (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130). Beim Kochen des neutralen Natriumsalzes mit Wasser entstehen NaBr und saures bromäpfelsaures Natrium $NaH.C_4H_3BrO_5$. Das neutrale Barymsalz liefert bei gleicher Behandlung $BaBr_2$, wenig traubensaures Baryum und wesentlich saures brommaleïnsaures Baryum $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$. (KEKULÉ). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser glatt in HBr und Brommaleïnsäure (PERKIN). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° entsteht Isobrommaleïnsäure (BANDROWSKI, *B.* 12, 345). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—130° entstehen Bromacetyl $C_2H_3O.Br$, Brommaleïnsäureanhydrid C_4HBrO_3 und Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884).

Salze: KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 354. — $(NH_4)_2.C_4H_2Br_2O_4$. — $Na_2.C_4H_2Br_2O_4 + 4H_2O$. Blättchen (aus siedendem Alkohol). — $Ca.C_4H_2Br_2O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_4H_2Br_2O_4$. Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

Methylester $(CH_3)_2.C_4H_2Br_2O_4$. Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 62—64° (OSIPOW, *Ж.* 11, 288). Monokline Krystalle; Schmelzp.: 61,5—62° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4$. Rhombische Nadeln (ANSCHÜTZ). Schmelzp.: 58° (KEKULÉ). Zerfällt bei der Destillation in HBr und Brommaleïnsäureester $C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$. — Bei der Einwirkung von Cyankalium entsteht Dicyanbernsteinsäure, die aber sofort in CO_2 und bernsteinsaures Ammoniak zerfällt (CLAUS, *B.* 11, 495) I. $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4 + 2KCN + 2H_2O = 2KBr + 2C_2H_5.OH + C_4H_4(CN)_2O_4$; — II. $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = 2CO_2 + (NH_4)_2.C_4H_4O_4$.

Chlorid $C_4H_2Br_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und Brom bei 120—130° (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130); aus Fumarsäurechlorid und Brom bei 140—150° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86). — Siedet nicht unzersetzt bei 218—220° (K.).

Imid $C_4H_2Br_2O_2.NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Bromfumarimid und einem bei 105—120° schmelzenden Körper, bei der Einwirkung von Brom auf Succinimid. (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 225°.

Isodibrombernsteinsäure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CBr_2.CO_2H \end{matrix}$ *Bildung.* Aus Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 2. 89). — Monobrommaleïnsäureanhydrid verbindet sich rauch. HBr bei erhöhter Temperatur zu Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1885). Entsteht auch, neben gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 130—140° (FRANCHIMONT, *B.* 6, 1; BOURGOIN, *B.* 6, 624). — *Darstellung.* Aus dem Anhydrid und Wasser; durch zu langes Behandeln von Maleïnsäure mit Brom entsteht viel gewöhnliche Dibrombernsteinsäure. Große Krystalle, in Wasser löslicher als Dibrombernsteinsäure. Schmelzp.: 160°. Zerfällt bei 180° oder beim Kochen mit Wasser in HBr und Isobrommaleïnsäure. Ebenso verhält sich das Baryumsalz beim Kochen mit Wasser, während das Silbersalz hierbei in Traubensäure übergeht. Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt. Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure zerfallen beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$.

Der **Methylester** $(CH_3)_2.C_4H_2Br_2O_4$ und **Aethylester** $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4$ durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, bleiben bei —18° flüssig. Beim Erwärmen entwickeln sie HBr.

Anhydrid $C_4H_2Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid, mit Chloroform und trocknem Brom auf 100° (PICTET, *B.* 13, 1670). — Oel; erstarrt im Kältegemisch zu Krystalltafeln, die etwa bei 32° schmelzen. Zieht mit größter Begierde Wasser an und geht in Isodibrombernsteinsäure über. Zersetzt sich wenig über 100° in HBr und Brommaleïnsäureanhydrid.

Tribrombernsteinsäure $C_4H_3Br_3O_4$. 1. Aus Bernsteinsäure (?) *Darstellung.* Durch Erhitzen von je 7 Thln. Dibrombernsteinsäure, 3 ccm. Brom und 30 ccm. Wasser 21 Stunden lang auf 102—103° will BOURGOIN (*Bl.* 21, 404) Tribrombernsteinsäure, neben Dibrommaleïnsäure und Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$, erhalten haben. PETRI (*A.* 195, 76) zeigte, dass bei der Reaktion Dibrommaleïnsäure, aber keine Tribrombernsteinsäure erhalten wird.

2. Aus Brommaleïnsäure $\begin{matrix} CBr_2.CO_2H \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Man bringt 10 Thle. Brommaleïnsäure oder Isobrommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$ mit 10 Thln. Brom und 6 Thln. Wasser zusammen (PETRI, *A.* 195, 69). — Kleine kurze Nadeln. Schmelzp.: 136—137°. Zerfließlich. Aeußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn und CS_2. Die wässrige Lösung zerfällt beim Kochen völlig in HBr, CO_2 und Dibromakrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$.

Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure) $C_4H_7NO_4 = \begin{matrix} CH(NH_2).CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$.

In Kürbiskeimlingen, wahrscheinlich als Asparagin (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11,
'dung. Beim Kochen von Asparagin mit Alkalien oder Säuren (PLISSON, *A. ch.* [2]
, 315). Beim Kochen von Proteïnstoffen (Caseïn, Albumin u. s. w.) mit verd.
ure (KREUSSLER, *J. pr.* 107, 239; RITTHAUSEN, *J. pr.* 107, 218) oder beim Be-
nselben mit Brom (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 325). Aus Caseïn mit
und Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 162). — *Darstellung.*
benmelasse. Man fällt mäßig verdünnte Melasse mit Bleiessig und das Filtrat
alpetersaurem Quecksilberoxydul. Der Quecksilberniederschlag wird mit H_2S zerlegt
ung verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Alkohol (SCHEIBLER,
5). Zur Reinigung fällt man die warme, wässrige Lösung der Asparaginsäure
retat, filtrirt nach dem Erkalten, und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (HOFMEISTER,
— 2. Aus Asparagin. Asparagin wird 3 Stunden lang mit überschüssiger Salzsäure ge-
ösung verdunstet und dem Rückstande durch Ammoniak die Salzsäure entzogen (DES-
83, 83).

ische Blättchen oder Säulen. Dreht die Polarisationsebene in wässriger und
sigsaurer Lösung nach links (LANDOLT, *B.* 13, 2334) in stark saurer Lösung
(für die salpetersaure Lösung ist $[\alpha]_D = +25,16^\circ$ LANDOLT, *Z.* 1870, 127),
er Lösung nach links (PASTEUR, *A.* 82, 324). Löslich in 364 Thln. Wasser
STEUR), nicht in absolutem Alkohol. 1 Thl. Asparaginsäure löst sich in:

bei	0°	10°	20°	30°	45°	60°	79°	100°
Thln. Wasser	376,3	256,4	222,2	149,9	89,3	57,4	32,0	18,6.

I, *J.* 1876, 777). — Wird von salpetriger Säure in Aepfelsäure übergeführt (PIRIA,
). — Verbindet sich mit Säuren (DESSAIGNES) und Basen. Beim Neutralisiren
mit Carbonaten entstehen saure Salze; die neutralen werden meist nur durch
von freier Base gewonnen. — Eine Lösung von (1 Mol.) Asparaginsäure in
mag 1 Molekül Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER).

O_4.HCl. Zerfließliche, rhombische Prismen (PASTEUR; DESSAIGNES). $(C_4H_7NO_4)_2$.
$Na.C_4H_6NO_4 + H_2O$. Nadelförmige, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser lösen
,194 Thle. (P.). — $Ca.C_4H_5NO_4 + 4H_2O$. Prismen, verlieren durch CO_2 die Hälfte
D.). — $Ba.C_4H_5NO_4 + 3H_2O$. — $Ba(C_4H_6NO_4)_2 + 4H_2O$. $Hg.C_4H_5N_2O_4$. —
$)_2$ (BOUTRON, PELOUZE, *A.* 6, 82). — $Pb.C_4H_5NO_4$ (P.). — $Cu.C_4H_5NO_4 + 4^1/_2H_2O$.
adeln (RITTHAUSEN), löst sich in 2870 Thln. kaltem und in 234 Thln. kochendem
ulich leicht in kochender verd. Essigsäure (HOFMEISTER). — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. — Ag.

hylester $C_2H_5.C_4H_6NO_4$ (?) *Bildung.* Aus dem sauren Silbersalz und $C_2H_5.J$.
A. 157, 25). — Krystalle.

Erhitzen von Asparagin (resp. Asparaginsäure) im Salzsäurestrome auf 120—140°
bis auf 200° erhielt SCHAAL einen in Wasser schwer löslichen Körper
(= $4C_4H_7NO_4 - 7H_2O$) und einen in Wasser unlöslichen Körper $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$
= $8C_4H_7NO_4 - 15H_2O$). Beide lösen sich leicht in Ammoniak und gehen beim
t Baryt in Asparaginsäure über. (GUARESCHI (*J.* 1876, 777) erhielt, bei gleicher
r, den in Wasser unlöslichen Körper $C_8H_8N_2O_5$, und die in Wasser löslichen
$H_{17}N_3O_{10}$ und $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$.

ive Asparaginsäure. *Bildung.* Das saure Ammoniaksalz der Aepfelsäure,
r Maleïnsäure wird auf 180°—200° erhitzt und der Rückstand (s. Fumarimid)
ure gekocht (DESSAIGNES, *C. r.* 30, 324; 31, 432. — WOLFF, *A.* 75, 293;
A. 82, 324). — Kleine monokline Krystalle. 1 Thl. löst sich in 208 Thln.
13,5°. Wird von salpetriger Säure in optisch-inaktive Aepfelsäure übergeführt.
O_4.HCl. Monokline Krystalle (P.). — Das Natriumsalz bildet monokline Krystalle;
H_2O lösen bei 12,5° 83,8 Thle. desselben. — $Pb.C_4H_5NO_4$. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$.

agin (Amidobernsteinsäureamid) $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$. *Vorkommen.* In
Pflanzen, im Zellsaft gelöst, namentlich in gewissen Entwicklungszuständen.
aus den Albuminaten und geht später wieder in diese über. Bei den Papi-
nd Mimosen dient die Asparaginproduktion zur Fortleitung der Proteïnstoffe
— Asparagin wurde beobachtet in den Spargeln (Asparagus officinalis) (VAU-
BIQUET), Wicken, Süßholzwurzel, Althäawurzel, süßen Mandeln (0,4 %, PORTES,
Runkelrüben (DUBRUNFAUT, *J. pr.* 53, 508); besonders viel in den Keimpflanzen
naceen. In destillirtem Wasser gezogene, 10—12 cm lange Lupinenkeim-
lten gegen 25 % der Trockensubstanz an Asaparagin (SCHULZE, UMLAUFT,
Agrikulturchemie 1875, 144). *Bildung.* Aus Asparaginsäuremonoäthylester
H_2 (SCHAAL, *A.* 157, 25). — *Darstellung.* Althäawurzel oder Schwarzwurzel
hispanica) (GORUP, *A.* 125, 291) wird mit Wasser ausgekocht, der concentrirte
rt BUCHNER, *J.* 1862, 310) und die durchgegangene Flüssigkeit zur Krystalli-

sation eingedampft. — Man lässt Wicken, Erbsen, Bohnen u. s. w. (auf feuchtem Sand) l presst aus und verdampft den aufgekochten und filtrirten Saft (PIRIA, *A.* 68, 343).

Grofse, rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,552 (RÜDORFF, *B.* 12, 252). in wässriger oder alkalischer Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach li saurer Lösung nach rechts (PASTEUR). In salzsaurer Lösung (von 10 Volumproc.) für die gelbe Natriumlinie = + 37° 27' gefunden, für die Lösung in Wasser = – (CHAMPION, PELLET, *B.* 9, 724). — Verbindet sich mit Basen (wie eine einba Säure), mit Säuren und Salzen. Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren : es in NH_3 und Asparaginsäure. Salpetrige Säure erzeugt Aepfelsäure. Bei der G des rohen Asparagins entsteht bernsteinsaures Ammoniak (PIRIA), ebenso bei der G von reinem Asparagin mit faulem Käse (DESSAIGNES, *J.* 1850, 414). — Brom wirkt Wasser vertheiltes Asparagin heftig ein und bildet Bromoform, Di- und Tribromac CO_2, HBr, NH_4Br und eine bei 105—110° schmelzende Substanz (GUARESCHI, *J.* 187

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirten Asparagins löst sich

bei	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Thln. Wasser	105,26	55,86	28,32	17,45	11,11	3,58	1,89

(GUARESCHI). Löst sich nicht in kaltem, absolutem Alkohol.

Quantitative Bestimmung. Man kocht die in 100 ccm Wasser gelöste S (50—300 mg Asparagin enthaltend) mit 10 ccm Salzsäure 1 Stunde lang und bestimmt bildeten Salmiak volumetrisch im Azotometer. Man überzeugt sich vorher, ob und Gas dieselbe Lösung mit Natriumhypobromit entwickelt, vor dem Kochen mit Sa (SACHSSE, *J. pr.* [2] 6, 118). Oder man zerlegt mit Salzsäure, verdunstet zur Trocken, ko Rückstand mit $SrCO_3$ und fällt die conc. Lösung mit Kupferacetat. Der nach 12— digem Stehen in der Kälte filtrirte Niederschlag wird durch salpetrige Säure (ra Salpetersäure und Wasser) zerlegt und der frei werdende Stickstoff gemessen (S Chemie d. Farbstoffe, 1877. S. 264).

Verbindungen: DESSAIGNES, *A.* 82, 237. — $2C_4H_8N_2O_3 + HCl$. *Bildung.* Bei leiten von HCl über wasserfreies Asparagin. — $C_4H_8N_2O_3.HCl$. *Bildung.* Aus wasser Asparagin und HCl-Gas, oder durch Lösen von Asparagin in (1 Mol.) Salzsäure und Fä Weingeist.

$Ca.(C_4H_7N_2O_3)_2$. Amorph. — $Zn(C_4H_7N_2O_3)_2$ (DESSAIGNES, CHAUTARD). — Cd(C₄H Prismen. — $Hg.C_4H_6N_2O_3$ (?); — $C_4H_8N_2O_3 + 2HgCl_2$. — $Cu(H_7N_2O_3)_2$. Blauer Nied Entsteht beim Fällen von Asparagin mit Kupferacetat. Fast unlöslich in kaltem Wasser $Ag.C_4H_7NO_3$; — $C_4H_8N_2O_3.2AgNO_3$ (D., CH.).

Asparaginähnliche Substanz $C_8H_{16}N_3O_6$ in den Wickensamen: RITTH *J. pr.* [2] 7, 374.

Anhydroasparaginsäure $C_4H_5NO_3 = \begin{matrix} CH\lt{}^{NH}_{CO}\gt \\ \dot{C}H_2.CO_2H. \end{matrix}$ *Bildung.* Entsteht, nebe methyliumjodür, wenn eine Lösung von Asparagin in Kalilauge mit Holzgeist u methyl einige Zeit in der Kälte stehen bleibt (GRIESS, *B.* 12, 2118). $C_4H_8N_2O_3$ + $= C_4H_5NO_3 + N(CH_3)_4J + 3HJ$. — Vierseitige Blättchen (aus kochendem Wasser). löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem; in Alkohol weniger löslic Wasser, fast unlöslich in Aether. Schmilzt beim Erhitzen. Schmeckt stark saue

$Ba.(C_4H_4NO_3)_2 + 6H_2O$. Blättchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.C Kleine Nadeln oder Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — Ag_2.C Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Entsteht beim Fällen der Säure mit am lischer Silberlösung.

Thiobernsteinsäure $C_4H_6S_2O_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim von bernsteinsaurem Phenol mit einer Lösung von krystallisirtem Kaliumsulfh absol. Alkohol (WESELSKY, *B.* 2, 520). — Das Kaliumsalz $K_2.C_4H_4O_2S_2$ bildet kopische Krystallnadeln. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Die Lösung zersetzt sich beim Stehen. Die freie Thiobernsteinsäure existirt nicht. man das Kaliumsalz mit HCl, so entweicht H_2S, und die Flüssigkeit enthält Sulfosu $C_4H_4O_2S = \begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}\gt S$, das durch Aether ausgezogen werden kann. Sulfosuccin grofsblättrige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelz Giebt mit Kupfervitriol sofort einen Niederschlag von CuS. —

Sulfobernsteinsäure $C_4H_6SO_7 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ (HSO_3).\dot{C}H.\dot{C}O_2H. \end{matrix}$ *Bildung.* Aus B säure und SO_3 (FEHLING, *A.* 38, 285); aus schwefelsaurem Silber und Succin

us, KÄMMERER, *A.* 131, 167); bei der Oxydation von Thioäpfelsäure $C_4H_6SO_4$ mit etersäure (CARIUS, *A.* 129, 9). — Beim Kochen von Fumarsäure (CREDNER, *Z.* 1870, 77) Maleinsäure (MESSEL, *A.* 157, 15) mit einer Lösung von Kaliumsulfit. — *Dar*-ung. Man leitet SO_3 über abgekühlte Bernsteinsäure, lässt einige Stunden bei 40—50° n, verdünnt mit Wasser und setzt so lange $BaCO_3$ zu, bis keine Schwefelsäure mehr in g ist. Dann fällt man mit Bleizucker. Bernsteinsaures Blei bleibt gelöst, das Bleisalz der säure fällt aus (FEHLING). — Man kocht einige Stunden lang 23,2 g Maleinsäure mit 110 ccm Kaliumsulfitlösung (mit 100 g K_2CO_3 und 400 ccm H_2O bereitet). Beim Verdunsten krystallisirt H_2SO_4 (MESSEL).

Die freie Sulfobernsteinsäure ist ein Syrup, der im Exsiccator allmählich zu undeut-n, zerfliefslichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. llt beim Schmelzen mit Kali in SO_2 und Fumarsäure. Bei langem Kochen mit conc. Aetzkali entstehen SO_2, Oxalsäure, Essigsäure und Sulfoessigsäure. — Drei-che Säure.

Salze: FEHLING; MESSEL.

$NH_4)_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$ (F.). — $K_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$; — $K_2H.C_4H_3SO_7 + 2H_2O$; — $KH_2.C_4H_3SO_7$ — $Ba_3(C_4H_3SO_7)_2$ wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2H_2O$. Nieder-g, wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure. — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + PbO$. Wird durch s des sauren Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten (F.); — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2PbO$. ht durch Fällen des neutralen NH_4-Salzes mit Bleizucker (CR.). Unlöslich. — $Ag_3.C_4H_3SO_7$. er Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Salpetersäure und daraus durch miak nicht fällbar (M.).

Isobernsteinsäure (Aethylidenbernsteinsäure) $CH_3.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Zerlegen von α-Cyanpropionsäure mit Kali (WICHELHAUS, *Z.* 1867, 247). — Aus ylidenchlorid $CH_3.CCl.Cl_2$ und alkoholischem Cyankalium entsteht bei 160—180° das der gewöhnlichen Bernsteinsäure (ERLENMEYER, *Z.* 1867, 593; SIMPSON, *Z.* 673). — Aus Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ und Jodmethyl entsteht Iso-steinsäureester. (ZÜBLIN, *B.* 12, 1112). — *Darstellung.* 50 g α-Chlorpropionsäureester, reines Cyankalium mit 200 g Wasser werden in gelindem Sieden erhalten und häufig um-ttelt. Man neutralisirt genau mit Schwefelsäure, verdunstet fast zur Trockne und zieht -Cyanpropionsäure mit Aether aus. Letztere wird durch Kochen mit Kali zerlegt, die g mit starker Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Isobern-säure fällt man mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz mit H_2S (BYK, *J. pr.* [2] 1, 19). — st man alkoholisches Cyankalium an, so entsteht keine Isobernsteinsäure, sondern säure und Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)x$. (KRESTOWNIKOW, *B.* 10, 409; *Ж.* 9, 115).

ängliche Prismen, sublimirt unter 100° in Tafeln. Schmelzp.: 130°. Löst sich in hln. kaltem Wasser, (WICHELHAUS); in 1,5 Thln. Wasser bei 15° (RICHTER, *Z.* 452). Zerfällt bei der Destillation völlig und leicht in CO_2 und Propionsäure. Das ausalz giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag. (Unterschied von gewöhnlicher steinsäure).

alze: BYK. — $Na_2.C_4H_4O_4 + 4H_2O$; — $NaH.C_4H_4O_4 + H_2O$. — $K_2.C_4H_4O_4 + 2H_2O$; H_4O_4. — $Ca.C_4H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (RICHTER fand $1H_2O$); — $Ba.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ R. — Zn. $_4 + 2H_2O$ (R.). — $Pb.C_4H_4O_4 + H_2O$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser, leicht in cker. — $Ag_2.C_4H_4O_4$. Schwerer, körniger Niederschlag, der beim Schütteln mit Wasser in rystallinische Masse übergeht (charakteristisch KRESTOWNIKOW).

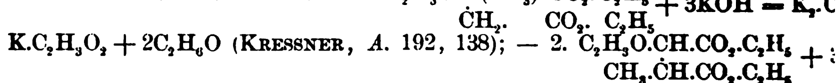
Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4$. Siedep.: 196,5° (cor.) (KRESTOWNIKOW). Spec. Gew. 21 bei 22° (gegen Wasser von 15°) (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 146).

Bromisobernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Isobernsteinsäure, Wasser und bei 100° (BYK). — Zerfliefsliche Prismen.

uren $C_5H_8O_4$.

Brenzweinsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation Weinsäure, Traubensäure und des Weinsteins. Aus Weinsäure (oder Traubensäure) conc. HCl bei 180° (GEUTHER, RIEMANN, *Z.* 1869, 318). Bei der Destillation von rinsäure (MOLDENHAUER, *A.* 131, 340). Bei der Reduktion von Itakonsäure, Citra-säure und Mesakonsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 338, *Spl.* 2, 95); Zerlegen von Cyanpropylen $C_3H_6(CN)_2$ mit rauchender Salzsäure (SIMPSON, *A.* 121, 161). Erhitzen von Jodallyl mit 2 Mol. Cyankalium und Alkohol auf 100° und Zerlegen ukts mit Kali (CLAUS, *A.* 191, 37). $C_3H_5J + 2KCN + KOH + 3H_2O = K_2.C_5H_6O_4 + KJ$ H_3. — Aus β-Cyanbuttersäure und Kali (WISLICENUS, *A.* 165, 93). Beim Schmelzen ummigutt mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 75). Aus Brenztraubensäure (s. d.) Erhitzen für sich auf 170°, oder mit Salzsäure auf 100°, oder beim Kochen mit

wenig Baryt. — Beim Kochen von α- oder β-Methylacetbernsteinsäureäther C_7H_8(mit conc. alkoholischem Kali.



1. $C_2H_3O.C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ + 3KOH = K_2.C
$\dot{C}H_2.\ CO_2.\ C_2H_5$
$K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (KRESSNER, *A.* 192, 138); — 2. $C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5$ +
$CH_3.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5$
$K_2C_5H_6O_4 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (CONRAD, *A.* 188, 227). — *Darstellung.* 40 säure werden 15—20 Min. lang geschmolzen, dann stärker erhitzt, bis saure Dämpfe e Die geschmolzene Masse wird mit 400 g heißem Bimsteinpulver gemengt und aus ei damit angefüllten Retorte, anfangs langsam (im Ganzen 8—9 Stunden lang), destillirt (*Z.* 1870, 371). Das Destillat löst man in 3—4 Vol. Wasser, filtrirt und verd Wasserbade. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schw saure Kaliumsalz dar und krystallisirt es aus schwachem Alkohol um. Es giebt handeln mit Schwefelsäure und Aether freie Brenzweinsäure (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 12, 100 Thle. Weinsäure werden in 100 Thln. heißer Essigsäure gelöst und die Lö freiem Feuer bis zum Syrup eingedampft. Nach einigen Tagen krystallisirt Bren (SACC, *Z.* 1870, 432).

Kleine sternförmig gruppirte (trikline, RAMMELSBERG, *P.* 108, 519) Prismen. S 112°. Spec. Gew. = 1,4105 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Zerfällt bei raschem oberhalb 200° völlig in Anhydrid und Wasser. Bei längerem Erwärmen auf entstehen daneben CO_2 und Buttersäure (CLAUS, *A.* 191, 48). Löslich in Wasser von 20° (ARPPE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrig zerfällt, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Buttersäure (*A.* 133, 253). — Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenzweinsäure mit 2,4 Thln. Brom u Wasser auf 130° entsteht Bromcitrakonsäureanhydrid $C_5H_3BrO_3$. We 5 Thle. Brom und 8 Thle. Wasser an, so erhält man CO_2 und $C_3H_5Br_3$.

Salze: ARPPE, *A.* 66, 79; vergl. CLAUS, *A.* 191, 41. — $(NH_4)_2.C_5H_6O_4$ (ARI 229). Geht selbst beim Verdunsten im Vacuum (KEKULÉ) in das saure Salz über. $C_5H_6O_4$. Blätter (GEUTHER, RIEMANN; KEKULÉ; ARPPE). Krystallisirt monoklin (BERG *J.* 1855, 478). — $Na_2.C_5H_6O_4 + 6H_2O$ (ARPPE; HLASIWETZ, BARTH). — Na — $K_2.C_5H_6O_4 + H_2O$. — $KH.C_5H_6O_4$. Monoklin (RAMMELSBERG). — $Be.C_5H_6O_4$. — + $3H_2O$ und + $6H_2O$ (rhombische Krystalle). — $Ca.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Löslich in 100 Th dem Wasser; — $Ca(H.C_5H_6O_4)_2 + 4C_5H_8O_4 + 4H_2O$. — $Ba.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Leicht $Ba(C_5H_7O_4)_2 + H_2O$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ und $4H_2O$ (GEUTHER, RIEMANN). — Zn $3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_5H_6O_4 + 2H_2O$ und + $3H_2O$. — $Al(OH).C_5H_6$ schlag. — $Pb.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in siedendem in Prismen krystallisirend; — $Pb.C_5H_6O_4 + 2PbO$. — $Bi(OH)_2(C_5H_7O_4)$ (?). — UrO(C_5H $Mn.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH)(C_5H_6O_4) + 2H_2O$. — $Ni.C_5H_6O_4 + 2H_2O$; — Ni($2C_5H_8O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Schleimiger Niedersch löslich in siedendem Wasser, leichter in Ammoniak und daraus in mikroskopisch krystallisirend.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_6O_4$. Siedep. bei 218° unter Zersetzung. Spec. (bei 18,5° (MALAGUTI, *A.* 25, 274).

Anhydrid $C_5H_6O_3$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Brenzweinsäur aus (1 Mol.) Brenzweinsäure und (2 Mol.) P_2S_5 (BÖTTINGER, *B.* 11, 1352). — Sie (ARPPE), 244,9° (cor.) (LEBEDEW, *A.* 182, 329). Schwerlöslich in Wasser.

Imid $C_5H_6O_2.NH$. *Bildung.* Bei der Destillation von saurem brenzw Ammoniak (ARPPE, *A.* 87, 230, vgl. BIFFI *A.* 91, 105). — Rhombische, Tafeln. Löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, Aether. Schmelzp. nicht unzersetzt über 280°.

Nitril (Propylencyanid) $C_3H_6H_2 = CH_3.CH(CN).CH_2(CN)$. *Bildung.* A propylen $C_3H_6.Br_2$ und alkoholischem Cyankalium bei 150°. (SIMPSON, *A.* 121, Chlorallyl und alkoholischem Cyankalium, in der Kälte, neben anderen Produkten *B.* 12, 2053). — Siedep.: 255—263° (cor.) (LEBEDEW, *A.* 182, 327); 252—254°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 12° (P.) Löslich in Wasser Aether.

Substitutionsprodukte. Dieselben entstehen durch Anlagerung von oder Haloïdsäuren an Ita-, Citri- und Mesakonsäure $C_5H_6O_4$. Sie werden d Ita-, Citra-Mesachlorbrenzweinsäure u. s. w. unterschieden, je nach ihrer Abstar

Itachlorbrenzweinsäure $C_5H_7ClO_4$. *Bildung.* Itakonsäure wird mit dem Gewicht sehr conc. Salzsäure 3 Stunden lang auf 130° erhitzt (SWARTS, *Z.* 186 Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 140—145°. Siedet nicht unzersetzt bei 225—2 beim Erhitzen im trocknen Luftstrome auf 150° in das Anhydrid über. Bei

Kalk, Baryt (oder blos mit Wasser) entsteht Parakonsäure $C_5H_6O_4$, die aber Itamalsäure $C_5H_8O_5$ übergeht. Ammoniak spaltet die Itachlorbrenzweinsäure und Mesakonsäure $C_5H_6O_4$. Silberoxyd erzeugt Parakonsäure $C_5H_6O_4$.

ylester $(C_2H_5)_2.C_5H_5ClO_4$. Siedet bei 250—252° unter Entwickelung von etwas

- oder Citrachlorbrenzweinsäure $C_5H_7ClO_4$. *Bildung.* Mesakonsäure verch mit (20 Thl. bei 0° gesättigter) HCl bei 140° zu $C_5H_7ClO_4$. (FITTIG, *A.* 188, RTS, *Z.* 1866, 724). Dieselbe Säure entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und rauch. , in der Kälte. — Tafelförmige oder blättrige Krystalle. Schmelzp.: 129°. Zerfällt chen mit Wasser in HCl und Mesakonsäure, durch Kochen mit Alkalien in und Methakrylsäure $C_4H_6O_2(= C_5H_7ClO_4 - CO_2 - HCl)$.

ichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$. Krystalle (SWARTS, *Z.* 1865, 55).

adichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$. *Bildung.* Eine Lösung dieser Säure entsteht igen von wässriger Citrakonsäure mit Chlor, an der Sonne (SWARTS, *J.* 1873, 582). — n Erwärmen mit Wasser in Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ über. Zerfällt bei der on in HCl und Chlorcitrakonsäureanhydrid. Beim Kochen des Natriumsalzes tung in CO_2,HCl und Chlormethakrylsäure ein.

rombrenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und bei 0° ge- Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, *A.* 188, 73), oder bei 160° (SWARTS, 722). — Kleine monokline Krystalle. Schmelzp.: 137°, siedet gegen 250° unter g. Zerfällt bei Kochen mit Soda oder $CaCO_3$ rasch in HBr, Itakonsäure und ire. Dieselbe Zersetzung erfolgt bei 6—7stündigem Kochen der Säure mit Leicht löslich in heissem Wasser.

ylester $(C_2H_5)_2.C_5H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus der Säure und Alkohol bei 110°. tigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl entsteht Itachlorbrenzreester. (SWARTS). — Siedet bei 270—275° unter theilweiser Zersetzung.

abrombrenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$. *Bildung.* 1 Vol. Citrakonsäureanhydrid Tage lang mit 1—1½ Vol. HBr (bei 0° gesättigt) in der Kälte stehen. Bildet aus Mesakonsäure und rauch. HBr bei 140° (FITTIG, *A.* 188, 77). — Grosse e Krystalle. Schmelzp.: 148°. Zersetzt sich wenig Grade darüber. Zerfällt beim nit überschüssiger Soda in HBr,CO_2 und Methakrylsäure. Das Silbersalz, mit auf 130° erhitzt, zerfällt in $AgBr,CO_2$ und Allylen, das die ammoniakalische orürlösung fällt. (BOURGOIN, *Bl.* 28, 459).

ibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$. *Darstellung.* Man übergiefst 200 g. Itakon- 200—250 ccm. Wasser und giebt 250 g. Brom hinzu (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 339). tallkrusten. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser. — ei der Destillation in HBr und Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$ (SWARTS, *J.* 1). Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt. Beim Kochen chüssiger Soda entsteht Akonsäure $C_5H_4O_4$. — Itadibrombrenzweinsäure giebt, erschiede von der Citra- und Mesasäure, leicht beide Bromatome ab. Beim nit Silberoxyd entsteht Itaweinsäure $C_5H_8O_6$ (KEKULÉ). Beim Erhitzen mit n sich KBr, Jod und Itakonsäure (SWARTS, *Z.* 1865, 54).

adibrombrenzweinsäure. $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CBr_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Citrakonsäure und KULÉ, *A. Spl.* 2, 96). — *Darstellung.* Man vermengt 4 Thle. Citrakonsäure mit Wasser und 5 Thln. Brom (KRUSEMARK, FITTIG, *A.* 206, 2). — Blumenkohlartige, unkrystallinische Massen. Schmilzt bei langsamem Erhitzen, unter Zersetzung bei , bei raschem Erhitzen bei 204° (K., F.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol er. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 13° 57,04 Thle. Säure (FITTIG, 6). — Zersetzt sich bei der Destillation in HBr, H_2O und Bromcitrakonsäure- — Zerfällt beim Kochen mit 5 Thln. Wasser oder mit (2 Mol.) Sodalösung in Brommethakrylsäure und Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG; vrgl. FRIEDRICH, 5). — $Ca.C_5H_4Br_2O_4$. Krystallpulver; ist, einmal gefällt, wenig löslich in Wasser.

Anhydrid $C_5H_4Br_2O_3$ entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und Brom. Es zer- Erhitzen in HBr und Bromcitrakonsäureanhydrid (KEKULÉ).

adibrombrenzweinsäure $\begin{matrix} CH_3.CBr.CO_2H \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$. Mesakonsäure verbindet sich mit werer als Citrakonsäure und erst beim Erwärmen (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 102). —

Warzen. Schmelzp.: 170°; 100 Thl. der wässrigen Lösung halten bei 13° 24,11 Th (FITTIG, *A.* 188, 86). Zerfällt beim Kochen mit 5 Thln. Wasser in Bromcitrakonsäure (und Wasser); daneben entstehen etwas HBr und Propionaldehyd; beim Koch (2 Mol.) Sodalösung entstehen Brommethakrylsäure, Isobrommethakrylsäure CO_2, H etwas Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG).

Tribrombrenzweinsäure $C_5H_5Br_3O_4$. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure oder 2 Mol. Brom (mit oder ohne Zusatz von Wasser) auf 120° entstehen Bromcit säureanhydrid und Pentabrommethylacetat, neben einigen anderen Körper lässt sich daher annehmen, dass zunächst eine Dibrombrenzweinsäure entsteht, aber, nach Art der Citra- und Mesasäure, in HBr und Bromcitrakonsäureanhyd spalten wird. Erst bei Anwendung von 3—5 Mol. Brom (unter Zusatz von Wasser) e ein Substitutionsprodukt: Tribrombrenzweinsäure (LAGERMARCK, *Z.* 1870, 299). — gonale Prismen. Sublimirt oberhalb 240° ohne zu schmelzen.

$Ag_2.C_5H_3Br_3O_4$. Niederschlag unlöslich in Wasser.

Itajodbrenzweinsäure $C_5H_7JO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und 1 Mol. I 150°. Bei überschüssigem HJ entsteht Brenzweinsäure. — Warzen. Schmelzp. (SWARTS, *Z.* 1866, 722).

Brenzweinsulfonsäure $C_5H_8SO_7$. *Bildung.* Ita-, Citra- und Mesakonsäu binden sich, bei mehrstündigem Kochen, direkt mit neutralem Kaliumsulfit und wie es scheint, eine und dieselbe Brenzweinsulfonsäure (WIELAND, *A.* 157, 34). freie Säure krystallisirt schwer und löst sich sehr leicht in Wasser. Dreibasisch. beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali eine Säure $C_5H_8O_5$ (Itamalsäure?)

$Ca_3.(C_5H_5SO_7)_2 + 7H_2O$. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in h unlöslich in Alkohol. Hält bei 160° 1 Mol. H_2O zurück, das bei 180° entweicht.

2. **Normale Brenzweinsäure** (Glutarsäure). $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bil* Beim Zerlegen von normalem Propylencyanid mit Salzsäure (REBOUL. *A. ch.* [5] 14 MARKOWNIKOW *A.* 182 341). — Aus Glutansäure $C_5H_8O_5$ und HJ bei 120°. (Dr *J. pr.* [2] 5, 338). — Aus Acetglutarsäureester $C_7H_8(C_2H_5)_2O_5$ und conc. alkohol Kali (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128). — *Darstellung.* Man erhitzt 3—4 Stunde auf 100° 1 Vol. normales $C_3H_6.Cy_2$ mit $1^1/_2$ Vol. rauchender Salzsäure, verdunstet im bade und zieht die Säure mit absol. Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird, nach von Baryt, abdestillirt. (REBOUL).

Große, monokline Prismen. Schmelzpunkt 97,5°. Siedet fast unzersetzt bei 302 (MARKOWNIKOW). Sehr leicht löslich in Wasser, Akohol, Aether. 1 Thl. Säu sich in 1,20 Thl. Wasser von 14° (R.) — $(NH_4)_2.C_5H_6O_4$ (R.); — $NH_4.H.C_5H_6O_4$. rhombische Krystalle (R.). — $Na_2.C_5H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$. (über H_2SO_4 getrocknet); — $NaH.C_5H_6O_4$ $2H_2O$ (R.). — $K_2.C_5H_6O_4 + H_2O$; — $KH.C_5H_6O_4$ (R.). — $Mg.C_5H_6O_4 + 3H_2O$ (R.). — $Ca.C_5H_6O_4$ $4H_2O$. Löslich in 1,7 Thln. Wasser von 16°. (R.). — $Ba.C_5H_6O_4 + 5H_2O$. Nadeln leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $Zn.C_5H_6O_3$. Nadeln. 1 Thl. Salz l in 102 Thln. Wasser von 18°. Die kaltgesättigte Lösung giebt beim Erhitzen einen k Niederschlag, aus charakteristischen mikroskopischen Tafeln bestehend (MARKOWNIKO $Pb.C_5H_6O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (R.). — $Cu.C_5H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$ (R.). $C_5H_6O_4$. Krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_6O_4$. Siedep.: 236,5—237° (cor.); spec. Gew. = 1,025 bei 2

Aethylbrenzweinsäure $C_2H_5.H.C_5H_6O_4$. — *Bildung.* Aus dem Anhydrid und Alkohol in der Kälte (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283). — Dicker Syrup, in Wasser un Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Chlorid $C_5H_6O_2.Cl_2$. Siedep.: 216—218° (REBOUL).

Anhydrid $C_5H_6O_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Chloracetyl oder längeres Erhitzen der Säure (MARKOWNIKOW *Ж.* 9, 283). — *Darstellung.* Man brenzweinsaures Silber mit einer ätherischen Lösung von Chloracetyl, verdunstet den Aet destillirt den Rückstand. Das bei 250—287° Uebergehende wird wiederholt aus heißem krystallisirt. — Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Aether. Schmelzp.: 5 Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 282—287°.

Dibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 7,2 g. weinsäure, 18 g. Brom und 15 ccm Wasser auf 100°. (REBOUL, BOURGOIN. *Bl.* 2 Daneben entstehen CO_2, Dibrombernsteinsäure und Tetrabromäthan (Schmelzp.: 54 Erhitzt man das Gemenge auf 120°, so bilden sich nur Dibrombernsteinsäure und (Dibrombrenzweinsäure schmilzt bei 101—102°.

Glutaminsäure (Amidobrenzweinsäure). $C_5H_9NO_4 = C_5H_7(NH_2)O_4$. *Vork*

kelrübensaft als eine Amidverbindung, welche erst beim Kochen mit Salzsäure utaminsäure liefert (SCHULZE, *B.* 10, 85). Daher auch in Runkelrübenmelasse LER, *B.* 2, 296). In gleicher Verbindungsform in den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, U, *J. pr.* [2] 20, 391) und in Wickenkeimlingen (GORUP, *B.* 10, 780).

dung. Beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verd. Schwefelsäure (RITT-, *Z.* 1867, 93 und 286). Beim Kochen von Caseïn mit Salzsäure und Zinnchlorür cht mit Schwefelsäure) (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 157). — *Darstellung.* ht 1 Thl. Mucedin (den in Alkohol von 82% löslichen Bestandtheil des Roggenbrotes SEN, *Z.* 1867, 288) mit 3 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser 20—24 Stunden Kühler. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und auf $^1/_3$ einge- Den gelösten Kalk entfernt man durch Oxalsäure, die überschüssige Oxalsäure durch und das Blei endlich durch H_2S. Beim Eindampfen krystallsirt erst Tyrosin, dann säure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 286; 1868, 528) Ausbeute: 25—30% (RITTHAUSEN, :R *J. pr.* [2] 3, 314). — 500 g. fettfreies Caseïn werden mit $1^1/_2$ Liter reiner (ge- er) Salzsäure übergossen, dazu 375 g. krystallisirtes Zinnchlorür gegeben und das Ge- Tage lang am Kühler gekocht. Hierauf wird das 10fache Vol. Wasser hinzugefügt, durch H_2S ausgefällt und das Filtrat zum Syrup im Wasserbade verdunstet. Die nach abgeschiedenen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure werden abgesogen (HLASIWETZ, ANN). Ausbeute: bis zu 29%.

rhedrische Krystalle (Rhombenoktaëder). 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser von 302 Thln. 32procent. und in 1500 Thln. 80procent. Alkohol. Die salpetersaure dreht rechts $[\alpha]_D = +34,7°$. Schmelzp.: 192° (SCHULZE, BARBIERI) Reducirt die alkalische Kupferlösung (HOFMEISTER, *A.* 189, 14). Wird von salpetriger Oxyglutarsäure $C_5H_8O_5$ übergeführt.

$.C_5H_9NO_4$ (bei 100). Trikline Tafeln. Sehr schwer löslich in kalter conc. Salzsäure ETZ, HABERMANN). — $HBr.C_5H_9NO_4$. Rhombische Krystalle.

ze: HABERMANN, *A.* 179, 248. — $(NH_4)_2.C_5H_7NO_4$. Geht beim Trocknen bei 110—115° $_4H_8NO_4$ über. — $Na.C_5H_8NO_4$. — $Ca(C_5H_8NO_4)_2$ (bei 120°). — $Ba.(C_5H_8NO_4)_2$. Emailartig); — $Ba.C_5H_7NO_4 + 6H_2O$. *Darstellung.* Kaltgesättigte Glutaminlösung wird mit Barytwasser versetzt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Wawellitartige ppen (charakt.). — $Cu.C_5H_7NO_4 + 2^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Eine siedende Lösung der rd mit $Cu(HO)_2$ gesättigt. — Blaue Krystalle. Löslich in 3400 Thln. kaltem und 400 Thln. m Wasser (HOFMEISTER). Eine alkalische Glutaminlösung löst $^1/_2$ Mol. CuO. — Ag_2. (bei 100°) sandiger Niederschlag.

thylester $C_2H_5.C_5H_8NO_4$. *Darstellung.* Aus der Säure, Alkohol und Salzsäure egen der gebildeten salzsauren Verbindung mit Silberoxyd (HABERMANN). — Krystall- n. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist von 50—60%. schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol. Unlöslich in Aether. Giebt beim mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150° Glutimid.

utimid $C_5H_8N_2O_2 = C_3H_5(NH_2).\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *Bildung.* Bei 4- bis 5stündigem von glutaminsaurem Ammoniak auf 185—195°; aus dem Ester und alkohol. iak bei 140—150° (HABERMANN). — Schiefprismatische Nadeln. 100 Thl. der Lösung halten bei 15,5° — 8,68 Thl. und bei 18° — 9,1 Thl. Glutimid. — HCl. $)_2$, Nadeln. — $Ag.C_5H_7N_2O_2$. Krystallkörner.

utiminsäure $C_5H_7NO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Glutiminsäure, beim Kochen umin mit Barythydrat (SCHÜTZENBERGER, *B.* 8, 643). — Prismen. Schmelzp.: 180°. in Wasser. Einbasische Säure.

Isobrenzweinsäure (Dimethylmalonsäure). $(CH_3)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* anisobuttersäure und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336). — Vierseitige . Sublimirt gegen 120° in Nadeln. Bei 170° tritt Schmelzung und Zersetzung und Isobuttersäure ein. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, h schwerer als die isomeren Säuren. Oxydationsmittel wirken nur schwach ein. $_5H_6O_4 + 3H_2O$. Warzen. Löst sich in 106 Thln. kaltem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_4 + ^1/_2H_2O$. lag, völlig unlöslich in Wasser. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in Schuppen. O_4. Kleine Nadeln, unlöslich in Wasser.

sobrenzweinsäure (Aethylmalonsäure). $CH_3.CH_2.CH.(CO_2H)_2$. *Bildung.* ochen von α-Cyanbuttersäureester mit Kali. (WISLICENUS, URECH, *A.* 165, 93; r, *A.* 171, 243; MARKOWNIKOW, *A.* 182, 329). — Die kalische Lösung der Säure t Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die freie Säure irt man mit $CuCO_3$ und zerlegt das umkrystallisirte Kupfersalz mit H_2S.

(WISLICENUS, URECH). — Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumve des Malonsäureesters $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht Aethylmalonsäureester (CON 204, 134).

Federartige Aggregate; bei langsamer Krystallisation entstehen lange, rh Prismen. Schmelzp.: 111,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zers bei 160° völlig in CO_2 und Buttersäure. Die wässrige Lösung zersetzt sich g beim Eindampfen, namentlich bei Gegenwart von Säuren.

$CaC_5H_6O_4+H_2O$. Ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem (TUPO $Ba.C_5H_6O_4$ (bei 100°). Leicht löslich in Wasser. — $Zn.C_5H_6O_4+2^1/_2H_2O$ (MARKO Krystallpulver, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (charakt.). Löslich Thln. Wasser. — $Pb.C_5H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_5H_6O_4+3H_2O$. B Tafeln (WISLICENUS, URECH); leichter löslich in Wasser als das Cu-Salz der gewöhnliche weinsäure. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Niederschlag. — Die α-isobrenzweinsauren Alkalien geben mit chlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Brenzweinsäure).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_6O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. (M NIKOW). — Siedep.: 199—201° (M.); 207°; spec. Gew. = 1,008 bei 18° (gegen Wa 15°) (CONRAD). Beim Erhitzen im Rohr auf 350° wird Buttersäureester gebildet Aldehyd, freier Buttersäure u. s. w. Mit Natriumalkoholat entsteht die Nat bindung $CNa(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. (CONRAD).

Bromisobrenzweinsäure $CH_3.CHBr.CH(CO_2H)_2$(?). *Bildung.* Aus Crotak $C_5H_6O_4$ und rauchender Bromwasserstoffsäure (CLAUS, *A.* 191, 79). — Nadeln. Schmelz

5. Säuren $C_6H_{10}O_4$.

1. **Adipinsäure** $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Seba $C_{10}H_{18}O_4$ oder von Fetten (Schweinefett, Cocosnussöl u. s. w.) mit Salpetersäu den Fetten entsteht zunächst Sebacinsäure, welche durch mehr Salpetersäure in säure übergeht (LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 166; BROMEIS, *A.* 35, 105; MALAG *ch.* [3] 16, 84). Aus Schleimsäure (CRUM-BROWN, *A.* 125, 19) oder Zuckersäure (de la M 12, 1572) mit HJ und Phosphor bei 140°. — Aus Mukonsäure $C_6H_6O_4$ und Natrium (MARQUARDT, *B.* 2, 385). Aus β-Iodpropionsäure und Silber bei 100—160° (WISL *A.* 149, 221). Bei der Oxydation von Campherphoron oder Isophoron mit Chr gemisch (KACHLER, *A.* 164, 82). — *Darstellung.* Man kocht Sebacinsäure mit säure, bis ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch entstanden ist. Dann verjagt Salpetersäure und krystallisirt die Adipinsäure aus Wasser um. Man schmilzt sie, pulver übergießt sie mit Aether, wobei sie sich löst, mit Hinterlassung von etwas Bernsteinsäure Z. 1865, 300). —

Blätter oder platte Nadeln, Schmelzp.: 148—149°. Schwer löslich in kaltem leicht in Alkohol und Aether. 100 Thl. Wasser von 18° lösen 7,73 Thl. (nich gereinigter) Säure (WIRZ, *A.* 104, 276).

Salze: ARPPE. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in charakteristischen, m Krystallen. Beim Erhitzen auf 120—150° entstehen ein bei 160—165° schmelzender lisirender Körper (Adipinimid?). — $Na_2.C_6H_8O_4+2H_2O$. — $K_2.C_6H_8O_4+KC_6H_9O_4$ $C_6H_8O_4+H_2O$. — $Ba.C_6H_8O_4$. Krystallpulver. — $Cd.C_6H_8O_4+2H_2O$. — $Pb.C_6H_8O_4$. unlöslich. — Das Eisenoxydsalz ist ein braunrother, flockiger Niederschlag. — Cu Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Unlösliches Pulver.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_8O_4$. Siedet unzersetzt bei 245°. (ARPPE).

Monobromadipinsäure $C_6H_9BrO_4$. *Bildung.* Aus Adipinsäure und (2 A bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 250). — Fest. Wird durch Wasser theilweise Geht beim Kochen mit Alkalien in Adipomalsäure $C_6H_{10}O_5$ über.

Dibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$. *Bildung.* Aus Adipinsäure und (4 At bei 160°. (GAL, GAY-LUSSAC). — Pulvrige Masse. Löst sich leicht, aber un setzung, in Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht Adipoweinsäu

Eine isomere **Dibromadipinsäure** entsteht, neben Bromhydromuko $C_6H_7BrO_4$, beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine heisse, wässrige Lösung von H konsäure $C_6H_8O_4$. (LIMPRICHT, *A.* 165, 265). Erst krystallisirt die Bromhydromuk dann die Dibromadipinsäure. — Nadeln. Schmelzp.: 115—122°. Zersetzt sich haltendem Erhitzen auf 100°. Geht beim Behandeln mit Silberoxyd oder I Dioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_6$ über.

Eine dritte **Dibromadipinsäure** bildet sich beim Behandeln einer warmen von Hydromukonsäure in Eisessig mit (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 27

…son, *B.* 4, 627). — Kleine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, heißem Wasser, …iger in kaltem. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—190°. Beim Behandeln mit …peroxyd entsteht Mukonsäure $C_6H_6O_4$. Von Natriumamalgam wird sie in Hydromu…säure übergeführt.

Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heißen Hydro…konsäurelösung mit überschüssigem Brom (LIMPRICHT). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: …7—180°. Geht beim Kochen mit Baryt in Trioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_7$ über.

Tetrabromadipinsäure $C_6H_6Br_4O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydromukon…re mit (3 Mol.) Brom und Wasser auf 100°, im Rohr (LIMPRICHT). — Krystalle. …milzt bei 210—211° unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in …hol. Die obigen Bromadipinsäuren entstehen aus Hydromukonsäure, welche durch …serstoffanlagerung in Adipinsäure übergeht.

…. **Methyläthylmalonsäure** $\frac{CH_3}{C_2H_5}\rangle C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester ent…t durch abwechselndes Behandeln von Malonsäureester mit Natrium, Jodäthyl und …methyl. (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 146). — Prismen. Schmelzp.: 118°. Leicht lös… in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyläthyl…essigsäure $C_5H_{10}O_2$.

$Ag_2.C_6H_8O_4$. In Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 207—208°. Spec. Gew. 0,994 bei 15°.

…. **Isopropylmalonsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester ent…t aus Natriummalonsäureester und Isopropyljodür. $Na.CH(CO_2C_2H_5)_2 + C_3H_7J =$ …$.CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaJ$. (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 144). — Prismen. Schmelzp.: 87°. …t löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 150° in CO_2 und Isopropylessigsäure …O_2.

$Ag_2.C_6H_8O_4$. Krystallpulver unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 213—214°. Spec. Gew. …997 bei 20° (gegen Wasser von 15°).

Symmetrische Dimethylbernsteinsäure $\frac{CH_3.CH.CO_2H}{CH_3.CH.CO_2H}$. *Bildung.* Aus …propionsäure und Silberstaub bei 150—160° (WISLICENUS, *B.* 2, 720); beim Kochen … α-β-Dimethylacetbernsteinsäureester mit conc. alkoholischem Kali (HARDTMUTH, …2, 143). — Krystalle. Schmelzp.: 165—167°. (HARDTMUTH).

$Pb.C_6H_8O_4$. Flockiger Niederschlag. (WISLICENUS). — $Ag_2.C_6H_8O_4$ (HARDTMUTH).

Dichlordimethylbernsteinsäure $\frac{CH_3.CCl.CO_2H}{CH_3.CCl.CO_2H}$. *Bildung.* Aus α-Dichlor…säure mit molekularem Silber. (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 1503). — Grosse, …ische Krystalle. Schmelzp.: 185°. Geht durch Natriumamalgam in die syrup…e Säure $C_6H_{10}O_4$ über.

Aethylbernsteinsäure $\frac{C_2H_5.CH.CO_2H}{CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Aethyl…bernsteinsäureester $C_8H_{10}(C_2H_5)_2O_5$ mit conc. alkoholischem Kali (HUGGENBERG, *A.* …). — Feine Prismen. Schmelzp.: 98°. Außerordentlich leicht löslich in Wasser, …ist und auch in Aether.

$Ba.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Prismen. — $Ba.C_6H_8O_4$. Gummi. Wird aus der wässrigen Lösung … Alkohol pulvrig gefällt. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Pulver.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_8O_4$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen der Säure …lutem Alkohol und einigen Tropfen conc. Schwefelsäure. — Siedep.: 222—225°.

…. **α-Methylglutarsäure** $\frac{CH_3.CH.CO_2H}{CH_2.CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Aus α-Methyl…glutarsäureester $C_8H_{10}(C_2H_5)_2O_5$ und conc. alkoholischem Kali. (WISLICENUS, …, *A.* 190, 134). — Krystalle. Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in Wasser, …, Aether.

$Ag_2.C_6H_8O_4$. Amorph, in Wasser unlöslich. — Das Zinksalz ist zähe, amorph.

Paradipinsäure. *Bildung.* Aus Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (Zersetzungsprodukt …hydrakrylsauren Natriums) und conc. HJ bei 170° (WISLICENUS, *A.* 174, 295). — — $Zn.C_6H_8O_4 + 3H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Klebrig-flockiger Niederschlag.

Derivate unbekannter Abstammung. **Aldehyd** $C_6H_{10}O_2$. *Bild*
Aldehyd und Zinkspänen bei 100° (RIBAN, *Bl.* 18, 63). — Oel. Siedep.: 220
140—160° bei 20 mm. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten zu krystallinis
bindungen.

6. Säuren $C_7H_{12}O_4$.

1. **Pimelinsäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (H
GRABOWSKY, *A.* 145, 207). — *Darstellung.* Je 15—20 g Camphersäure werd
dreifachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis Wasserstoffentwicklung eintritt. Dann
das Feuer und erhitzt bis der kleinblasige, graue Schaum sich zu bräunen beginnt
blasig, flaumig wird. Man übersättigt die Schmelze mit H_2SO_4, lässt stehen, filtrirt
ab und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand
mit Wasser gekocht, um flüchtige Fettsäuren zu entfernen. Dann neutralisirt man
giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht auf, wodurch das Calciumsalz körnig krystallini
(KACHLER, *A.* 169, 168).

Trikline Krystallkrusten. Schmelzp.: 114°. Sehr löslich in Wasser, Alkoh
Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Buttersäure.

$(NH_4)_2.C_7H_{10}O_4$. — Aethylaminsalz $(NH_3.C_2H_5)_2.C_7H_{12}O_4$. Syrupöse Masse (
KAMENSKI, *B.* 14, 170). — $Na_2.C_7H_{10}O_4$ (bei 130°). — $Mg.C_7H_{10}O_4$ (bei 180°). — Ca.C
130°). Krystallpulver. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 9° 0,465 Thl
Siedehitze 0,245 Thle. Salz (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 734). — $Ba.C_7H_{10}O_4$ (bei 2
leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_{10}O_4$ (bei 160°). Grüner Niederschlag. — A
Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_7H_{10}O_4$. Siedep.: 236—240° (KACHLER).

Chlorid $C_7H_{10}O_2.Cl_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 210° (K.).

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *Bildung.* Bei der Destillation der Säure (KACHLER).
Siedep.: 245—250°.

Es gelingt nicht ein Bromsubstitutionsprodukt der Pimelinsäure darzustell

Sulfopimelinsäure (?) $C_7H_{12}SO_7$. *Bildung.* Aus Sulfocamphersäure C_9H
Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (KACHLER, *A.* 169, 181). — Krystalle, sehr
kaltem Wasser. — $Ba_3(C_7H_9SO_7)_2$ (bei 130°), amorph, gummiartig.

2. **α-Pimelinsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Suberon $C_7H_{12}O$
säure $C_8H_{14}O_4$ und Kalk) mit conc. Salpetersäure (SCHORLEMMER, DALE, *A.* 199
Furonsäure $C_7H_8O_5$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 200
B. 10, 1358).

Lange feine Nadeln (aus Benzol) oder große, dünne rhombische Tafeln (au
Schmelzp.: 100°. 1 Thl. löst sich in 24 Thln. Wasser von 20°. Leicht löslich i
Aether und heißem Benzol. Sublimirt unzersetzt. —

Salze: DALE, SCHORLEMMER. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Löslicher in kaltem, als in heiß
Die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Kochen einen körnig-flockigen Niederschlag au
— $Ba.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Tafeln, sehr löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Kry
Niederschlag.

3. **Diäthylmalonsäure** $C(C_2H_5)_2.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester ent
Behandeln von Malonsäureester mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol.
(CONRAD, *A.* 204, 138).

Prismen. Schmelzp.: 121°. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 65 Thle. Sä
löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 170—180° in CO_2 und Diäthyless
$Ca.C_7H_{10}O_4$. Wird aus der conc. Lösung des Ammoniaksalzes durch $CaCl_2$, beim
krystallinisch gefällt. — Auch das Zinksalz ist ein krystallinischer Niederschlag. —

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2.C_7H_{10}O_4$. Flüssig. Siedep.: 223°. Spec. G
bei 16° (gegen Wasser von 15°).

4. **Isopimelinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Amylenbromid mit K
kali und Alkohol (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 733). — Rhombische Krystalle.
104°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Krystallpulver
der wässrigen Lösung halten bei 1° 0,334 Thle., bei 19° 0,401 Thle., bei Siedehitze
Salz. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser.

5. **Isobutylmalonsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Ae
$C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ entsteht aus Natriummalonsäureester und Isobutyljodi

...corff, *B.* 13, 600). Der Ester siedet bei 225°; spec. Gew. = 0,983 bei 15°. — Beim Behandeln mit Chlor liefert er den Chlorisobutylmalonsäureester $C_{11}H_{19}ClO_4$ = $C_4H_9.CCl.(CO_2.C_2H_5)_2$. Siedep.: 245°. Spec. Gew. 1,094 bei 15°. Wird von Alkalien in Isobutyloxymalonsäure $C_7H_{12}O_5$ übergeführt.

Säuren $C_8H_{14}O_4$.

1. **Korksäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork (Quercus suber) (BRUGNATELLI), Oelsäure (LAURENT, *A.* 28, 238), Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 89) Leinöl (SACC, *A.* 51, 226), Ricinusöl (TILLEY, *A.* 39, 166). — *Darstellung.* Man ...t 1 Thl. Ricinusöl (Wallrath, Oelsäure, Leinöl) mit (2 Thln.) allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), in einer geräumigen Retorte, kocht 2 Tage lang, gießt die ... Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise. Die sauren ...igkeiten werden vom beigemengten, nicht flüchtigen, Oele getrennt, verdunstet und der krystal...e Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Man krystallisirt ihn aus heissem Wasser um, ...t die erhaltenen Krystalle, pulvert sie und schüttelt sie wiederholt mit kleinen Mengen ...er, bis der Rückstand aus Wasser in Nadeln krystallisirt und also reine Korksäure ist. ... ätherischen Auszüge werden abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zu... schießt Azelaïnsäure an. Verdunstet man jeden ätherischen Auszug für sich, so be... man, dass die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Oel enthalten, das ... beseitigt. Dann folgen Auszüge, nur aus Azelaïnsäure bestehend, hierauf Gemenge dieser ... mit Korksäure. Die letzten ätherischen Auszüge enthalten nur Korksäure (ARPPE, *A.* 120, ...; *A.* 124, 89). Ausbeute: 100 Thle. Ricinusöl geben 4 Thle. Korksäure und 3,3 Thle. Azelaïn...e (DALE, *A.* 132, 244). GROTE (*A.* 130, 208) lässt das Ricinusöl in die Salpetersäure ..., wodurch eine stürmische Reaktion leichter vermieden wird. Die HNO_3 wird abdestillirt, ... Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Lösen in Ammoniak partiell mit $CaCl_2$ ...t. Die ersten Niederschläge halten reine Azelaïnsäure, die letzten reine Korksäure. Aus ... heißen, wässrigen Lösung beider Säuren krystallisirt zuerst Azelaïnsäure aus, bei weiterem ... folgen dann die Körner der Korksäure. (Vergl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 145).

Zolllange Nadeln (aus Wasser) oder unregelmäßige Tafeln. Schmelzp.: 140°. Sub...t bei 150—160°, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Destillirt unzersetzt, ohne Anhydridbildung, gegen 300° (GANTTER, HELL, *B.* 13, 1166). Zerfällt beim Glühen mit ...t in CO_2 und Hexan C_6H_{14} und beim Destilliren mit Kalk in CO_2, H_2O und Suberon ...O. — 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 0,142 Thle. Säure (GANTTER, HELL). Schwer... in Aether.

Salze: ARPPE; GANTTER, HELL, *B.* 13, 1166. — $(NH_4)_2.C_8H_{12}O_4$. Quadratische Tafeln. ...t beim Erwärmen Ammoniak und schmilzt dann bei 120°. Bei stärkerem Erhitzen ent... Suberaminsäure (A.). — Verliert bei 110° allmählich alles Ammoniak. 100 Thle. H_2O ... bei 25° 37,83 Thle. Salz (G., H.). — $Na_2.C_8H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei ...40,91 Thle. wasserfreies Salz (G., H.); — $Na.C_8H_{13}O_4$ (A.). — $K_2.C_8H_{12}O_4$. Blättchen. ... Thle. H_2O von 14° lösen 84,66 Thle. Salz (G., H.). — $Mg.C_8H_{12}O_4 + 3H_2O$. 100 Thle. H_2O ...20° lösen 13,54 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ca.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Krystallpulver. ... Thle. Wasser lösen bei 14° 0,62 Thle. und bei Siedehitze 0,423 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — ...$_{12}O_4$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 2,9 Thle. und bei Siedehitze 1,9 Thle. Salz (G., H.). — ...$_{12}O_4$. Krystallpulver oder Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei 7,5° 2,19 Thle. und bei ...hitze 1,8 Thle. Salz (G., H.). — $Zn.C_8H_{12}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. ... von 14° lösen 0,041 Thl. Salz (G., H.). — $Cd.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. 100 Thle. H_2O von 17° ... 0,060 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Hg.C_8H_{12}O_4$. Grobkrystallinischer Niederschlag. ... Thle. H_2O von 7,5° lösen 0,012 Thle. Salz. — $Al_2(C_8H_{12}O_4)_3O$. 100 Thle. H_2O von 6,5° lösen ...4 Thle. Salz. (G., H.). — $Pb.C_8H_{12}O_4$. Pulvriger Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 16° ... 0,008 Thle. Salz (G., H.); — $Pb.C_8H_{12}O_4.2PbO$ (A.). — $Mn.C_8H_{12}O_4 + 3H_2O$. Blättchen. ... Thle. H_2O von 13° lösen 1,08 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Fe_4(C_8H_{12}O_4)_3O$. Hell...brauner Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 9° lösen 0,0015 Thle. Salz (G., H.). — Co. ...O_4 + $4H_2O$. Blassrothe Blättchen. Beim Fällen in gelinder Wärme erhält man ein purpur... Salz mit $2H_2O$ und bei Siedehitze das wasserfreie Salz als blauvioletten Niederschlag. ... Thle. H_2O lösen bei 14° 1,16 Thle., bei 18° 1,98 Thle., bei Siedehitze 0,85 Thle. wasser... Salz. — $Ni.C_8H_{12}O_4 + 4H_2O$. Apfelgrüne Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei 7,5° ... Thle., bei 18° 1,26 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Blaugrün; bildet mit ... tief ultramarinblaue Krystallkörner. 100 Thle. H_2O von 16° lösen 0,024 Thle. wasser... Salz (G., H.). — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Pulvrig. 100 Thle. H_2O von 8° lösen 0,0075 Thle. Salz (G., H.).

Methylester $(CH_3)_2.C_8H_{12}O_4$. Sp. Gew. = 1,014 bei 18° (LAURENT).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{12}O_4$. *Darstellung.* Man digerirt 3 Thle. Korksäure mit 5 Thle. ...l und 5 Thln. H_2SO_4 (GANTTER, HELL). — Flüssig. Siedep.: 280—282°. Spec. Gew. ...003 bei 15° (LAURENT). Wird von wässrigem Ammoniak sehr langsam angegriffen.

Suberaminsäure $C_8H_{15}NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von korksaurem Am auf 170° (ARPPE, *Z.* 1865, 300). — Wird von der gleichzeitig freiwerdenden Ko durch Waschen mit Aether befreit. — Sehr feines Krystallmehl. Schmilzt etwa 170°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

Aldehyd $C_8H_{14}O_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Palmitolsäure $C_{16}H_{28}$ rauchender Salpetersäure, neben Palmitoxylsäure und Korksäure. — Durch Wass aus dem Gemenge zunächst die Korksäure ausgezogen. Den Rückstand löst heifsem Alkohol und erhält beim Erkalten öligen Korkaldehyd, der durch Desti im Dampfstrome gereinigt wird (SCHRÖDER, *A.* 143, 34). — Hellgelbes Oel. Siede unzersetzt bei 202°. Wird von wässrigem Brom zu Korksäure oxydirt.

Suberon $C_7H_{12}O = C_6H_{12}:CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Korksä Kalk, neben wenig Hexan C_6H_{14} (BOUSSINGAULT, *A.* 19, 308; TILLEY, *A.* 39 Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 179—181° (i. D.). Dampfdichte = 3,73 (3,89) (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 147). Wird von conc. Salpetersäure zu α-P säure oxydirt.

Chlorkorksäure $C_8H_{13}ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in gesch Korksäure (BAUER, GRÖGER, *M.* 1, 510). — Syrup. In Wasser viel leichter lösl Korksäure. Sehr leicht löslich in Aether.

Bromkorksäure $C_8H_{13}BrO_4$ und **Dibromkorksäure** $C_8H_{12}Br_2O_4$ erhält m Korksäure und (1 oder 2 Mol.) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 251). Behandeln mit Kali gehen sie in die Säuren $C_8H_{14}O_5$, resp. $C_8H_{14}O_6$, über.

2. **Isokorksäuren.** *Bildung.* Beim Kochen von Brombuttersäureäthylester m vertheiltem Silber entstehen, neben anderen Produkten, die Ester zweier isomeren säuren. Das Gemenge dieser Ester siedet bei etwa 245—247°; (spec. Gew. = bei 0°). Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,65) auf 100° die Ester verseift. Die freien Korksäuren lassen sich durch ihre sehr verschiede lichkeit in Wasser trennen (HELL, MÜHLHÄUSER *B.* 13, 475 u. 479).

α-Säure. Mikroskopische Nadeln. Sublimirt, theilweise unzersetzt, in Bl Schmelzp.: 184—185°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsen leicht in Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Pulvriger Niederschlag. — Der Aethylester ist nicht durch A verseifbar, und selbst Bromwasserstoffsäure wirkt bei 100° nur langsam ein.

β-Säure. Krystalle. Schmelzp.: 127°. Geht beim Erhitzen in ein öliges A über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Flockiger Niederschlag. — Der Aethylester wird von Alkalien von Bromwasserstoffsäure leicht, verseift.

3. **Tetramethylbernsteinsäure** $C_2(CH_3)_4.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Bromisobutt ester und Silberstaub entsteht bei 120—130° Tetramethylbernsteinsäu (HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320). Die freie Säure bildet kleine kugelige Aggreg Wasser). Schmelzp.: 95°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. 100 Thle. Was 11° lösen 2,2 Thle. Säure. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Das Ba-, Ca- und Pb-Salz sind voluminöse Niederschläge.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{12}O_4$. Siedep.: 230—231°. Spec. Gew. = 1,012 be 1,0015 bei 13,5°.

4. **Diäthylbernsteinsäure** $\begin{matrix}CH_3.CH_2.CH.CO_2H\\ CH_3.CH_2.CH.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Aus *α*-Jodbuttersä und Silberstaub erhält man bei 100° Diäthylbernsteinsäureester $(C_2H_5)_2.C_8H$ Siedep.: 233—235°. Spec. Gew. = 0,991 bei 15° (HELL, *B.* 6, 30).

5. **Dialdansäure** (S. 431) Ist die einzige einbasische Säure der Reihe C_nH

8. Säuren $C_9H_{16}O_4$.

1. **Normalazelaïnsäure** $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von furonsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosp 195—200° (TÖNNIES, *B.* 12, 1202). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 11

2. **Azelaïnsäure** (Lepargylsäure). *Bildung.* Bei der Einwirkung von säure auf chinesisches Wachs (BUCKTON, *J.* 1857, 303), Cocosöl (WIRZ, *A.* 10 Ricinusöl (ARPPE, *A.* 124, 86). — *Darstellung.* Siehe Korksäure. — Grofse Blät

bgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 106°. Löslich in 700 Thln. Wasser von 15°. in 389 Thln. von 10° (GROTE, *A.* 130, 209), in jedem Verhältniss in siedendem Leicht löslich in Aether und noch leichter in Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig. im Glühen mit Baryt Normalheptan C_7H_{16}. Beim Glühen mit Kalk entsteht lexes Gemenge (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 149).

ze: ARPPE, *A.* 124, 95 u. *Z.* 1865, 296. — $(NH_4)_2.C_9H_{14}O_4$. Geht bei 120—140° $I.C_9H_{14}O_4$ über. — $Na_2.C_9H_{14}O_4+H_2O$; — $Na_2.C_9H_{14}O_4+Na.C_9H_{15}O_4$. — $K_2.C_9H_{14}O_4$ — $Mg.C_9H_{14}O_4+3H_2O$. — $Ca.C_9H_{14}O_4+H_2O$. Krystallinisch-körniger Niederschlag. aus dem NH_4-Salz und $CaCl_2$ erst beim Kochen. (charakt.). — $Sr.C_9H_{14}O_4+H_2O$ und - $Ba.C_9H_{14}O_4$. Körniges Pulver; — $Ba(C_9H_{15}O_4)_2$; — $2BaC_9H_{14}O_4+Ba(C_9H_{15}O_4)_2$. $H_{14}O_4$. Unlösliches Pulver. — $Pb.C_9H_{14}O_4$; — $Pb.C_9H_{14}O_4+2PbO$. — $Mn.C_9H_{14}O_4$ — $Fe(OH)(C_9H_{14}O_4)$. — $Cu.C_9H_{14}O_4+H_2O$. — $Ag_2.C_9H_{14}O_4$. Pulveriger Niederschlag. h GROTE bei 100° noch $^1/_2H_2O$, das bei 150° entweicht.

hylester $(C_2H_5)_2.C_9H_{14}O_4$. Siedet unter Zersetzung bei 260°. (ARPPE).

ehyd $C_9H_{14}O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure rolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, neben Stearoxylsäure und wenig Azelaïnsäure. (OVERBECK, 36). — Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen Wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Brom und Wasser langsam zu Azelaïnsäure. — Nach (LIMPACH, *A.* 190, 297) existirt dieser icht.

ren $C_{10}H_{18}O_4$.

acinsäure (Fettsäure, Ipomsäure). *Bildung.* Bei der trocknen Destil- n Oelsäure oder Oelsäure enthaltenden Fetten (REDTENBACHER, *A.* 35, 188). Destillation von Ricinusöl mit Aetzkali (BOUIS, *A.* 80, 303; 97, 34). Beim Kochen lrath, Stearinsäure (ARPPE, *Z.* 1865, 296), Convolvulinsäure, Jalapin, Jalapin- s. w. (MAYER, *A.* 83, 143; 95, 160; NEISON, BAYNE, *J.* 1874, 625) mit Sal- e. — *Darstellung.* Man lässt Ricinusöl mit überschüssiger, stärkster Natronlauge nden bei 40° stehen, zerschlägt den festen Kuchen, trocknet rasch und erhitzt em eisernenGefäſs, so lange das Gemisch nach Oktylalkohol riecht. Dann schüttet man in kaltes Wasser und fällt die Lösung mit Salzsäure (WITT, *B.* 7, 220). rartige Krystalle oder dünne Blättchen. Schmelzp.: 127°. Löst sich bei 100° ln. Wasser, bei 85° in 100 Thln., bei 51° in 240 Thln., bei 23° in 700 Thln., bei (10 Thln. (NEISON, BAYNE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim mit Baryt in CO_2 und Oktan C_8H_{18} (RICHE, *A.* 117, 265). Beim Glühen mit ällt man Sebacin $C_{10}H_{18}$, Valeraldehyd und Oenanthol. (CALVI, *A.* 91, 100; s, *A.* 103, 184; vgl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 149). — Wird von Salpeter- Adipin- und Bernsteinsäure oxydirt (ARPPE, *Z.* 1865, 295). Nach NEISON sind äure und Chromsäuregemisch ohne Wirkung auf Sebacinsäure.

ze: NEISON, *Soc.* 27, 301. — $Na_2.C_{10}H_{16}O_4$; — $NaH.C_{10}H_{16}O_4$. — $K_2.C_{10}H_{16}O_4$; $_{10}H_{16}O_4$ — $Mg.C_{10}H_{16}O_4$; — $Mg(C_{10}H_{17}O_4)_2$. — $Ca.C_{10}H_{16}O_4$. Niederschlag. — Sr. $)_2$. — $Ba.C_{10}H_{16}O_4$. Krystallkrusten; — $Ba(C_{10}H_{17}O_4)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — O_4. — $Hg.C_{10}H_{16}O_4$; — $Hg_2.C_{10}H_{16}O_4$. — $Al(C_{10}H_{17}O_4)_3$. — $Pb.C_{10}H_{16}O_4$. Amorpher lag. — $Cu.C_{10}H_{16}O_4$. Soll nach WITT (*B.* 7, 219) $2H_2O$ enthalten, was NEISON (*B.* icht bestätigt fand. — $Cu.C_{10}H_{16}O_4$. — $Ag_2.C_{10}H_{16}O_4$. —

hylester $(CH_3)_2.C_{10}H_{16}O_4$. Nadeln oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38°. icht unzersetzt bei 288°. (NEISON, *J.* 1876, 576; vergl. CARLET, *J.* 1853, 430).

ylester $(C_2H_5)_2.C_{10}H_{16}O_4$. Flüssig. Erstarrt bei 4—5°. Siedet unzersetzt bei °. Spec. Gew. = 0,9650 bei 16°.

hylsebacinsäure $C_2H_5.H.C_{10}H_{16}O_4$ entsteht in kleiner Menge, neben Sebacin- lester, beim Behandeln von Sebacinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (NEISON).

mylester $(C_5H_{11})_2.C_{10}H_{16}O_4$. Siedep.: über 360°. Spec. Gew. = 0,9510 bei im Behandeln mit verd. alkoholischem Aetznatron entsteht ziemlich viel isoamyl- saures Natrium $C_5H_{11}Na.C_{10}H_{16}O_4$. Durch Essigsäure wird daraus die freie bacinsäure gefällt, ein Oel, das bei 10° krystallinisch erstarrt und bei 325° in ure und Sebacinsäureester zerfällt. Es löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem (NEISON).

d $C_{10}H_{16}O_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Sebacinsäureester und conc. NH_3 in der OWNEY, *A.* 82, 123). — Körner. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich dem; wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

minsäure $C_{10}H_{16}O_2\langle^{NH_2}_{OH}$. *Bildung.* Aus Sebacinsäureester und Ammoniak.

Bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheidet sich zunächst **Sebacinsäure** aus. Das Filtrat davon giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von **Sebaminsäure**. (Row Dieselbe Säure entsteht bei der Destillation von sebacinsaurem Ammoniak und wird Lösen des Destillates in Ammonik und Fällen mit Salzsäure gewonnen (KRAUT, *J.* 358). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

Chlor wirkt auf Sebacinsäure nur im Sonnenlichte ein und bildet teigige Monoc $C_{10}H_{17}ClO_4$ und Dichlorsebacinsäure $C_{10}H_{16}Cl_2O_4$ (CARLET).

2. **Säure aus Brommethyläthylessigsäure.** *Bildung.* Entsteht in sehr l Menge, neben Methyläthylessigsäure, beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäu Natriumamalgam. $2C_5H_9BrO_2 + 2H = C_{10}H_{18}O_4 + 2HBr$. (PAGENSTECHER, *A.* 195 Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 184—194°. In kaltem Wasser wenig l ziemlich leicht in heifsem. Löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

3. **Heptylmalonsäure** $CH_3(CH_2)_4.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Ae ester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit Sekundärheptyl (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Krystallinisch. Schmelzp.: 97—98°. Wenig löslich in l leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Zerfällt bei 160° in C Heptylessigsäure $C_9H_{18}O_2$. Das Baryum- und Silbersalz sind unlösliche Nieder

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_{10}H_{16}O_4$. Flüssig. Siedep.: 263—265°

10. Säure $C_{11}H_{20}O_4$.

Brassylsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxybehenolsäure und Brassy aldehyd, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure C_{22} (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 45). Löst man das Gemenge dieser 3 Körper in Alko krystallisirt zuerst Dioxybehenolsäure aus. Das Filtrat scheidet beim Stehen den Brassylaldehyd ab. Man destillirt ihn im Dampfstrome über und lässt ihn mit und Wasser stehen, wobei Brassylsäure sich ausscheidet. — Schuppen. Schmelzp.: Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in Alkohol und Aet

$Ca.C_{11}H_{18}O_4 + 3H_2O$. Unlöfslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_{11}H_{18}O_4$.

Aldehyd $C_{11}H_{20}O_3$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender S säure auf Behenolsäure. — Oel. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Löst Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt. Wird von B Brassylsäure oxydirt.

11. Georetinsäure $C_{12}H_{22}O_4$(?). *Vorkommen.* In der erdigen Braunkohle von Gers bei Weifsenfels. (BRÜCKNER, *J.* 1852, 647). — *Darstellung.* Die Braunkohle wird mit ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand mit 80procentigem erschöpft, hinterlässt Leukopetrin $C_{50}H_{84}O_3$, das aus absolutem Alkohol, (worin es be hitze wenig löslich ist) in Nadeln krystallisirt. In die alkoholische Lösung gehen vers Körper über; alkoholische Bleizuckerlösung fällt daraus georetinsaures Blei, das m conc. Essigsäure zerlegt. Gelöst bleibt ein durch Bleizucker nicht fällbarer pulveriger $C_{25}H_{40}O_3$.

Georetinsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Das Ammoniaks liert beim Verdampfen alles Ammoniak.

Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle wurden durch Weingeist (vo Georetinsäure und Harze ausgezogen. Absoluter Alkohol löste aus dem Rüc Geomyricin, Geocerinsäure und Geoceraïn (BRÜCKNER).

Aus dem Alkohol krystallisirt zunächst Geomyricin $C_{34}H_{68}O_2$ in mikrosko Krystallen. Schmelzp.: 80—83°. — Das Filtrat vom Geomyricin giebt mit alkoh Bleizuckerlösung einen Niederschlag von geocerinsaurem Blei. Die freie Geoceri $C_{28}H_{56}O_2$ löst sich leicht in heifsem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten fa ständig als gallertartige Masse ab. Schmelzp.: 82°. — Im Filtrat vom geocerin Blei bleibt das indifferent Geoceraïn $C_{28}H_{56}O_2$. Dasselbe scheidet sich, beim Eind gallertartig aus. Schmelzp.: 80°.

Frühere Versuche über die Bestandtheile der erdigen Braunkohle von Ger WACKENRODER, *J.* 1849, 710.

12. Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$. *Vorkommen.* In der Flechte Roccella fuciformis (H *Darstellung.* Die Flechte wird mit Kalkmilch extrahirt, der Rückstand mit Salzsäur kocht und das Unlösliche in verd. warmer Natronlauge gelöst. Man fällt die Lösung m säure, behandelt den Niederschlag mit Chlorwasser in der Wärme und krystallisirt ihn d Alkohol um. Oder: man extrahirt die Flechte mit verd. Ammoniak und fällt die Lös $CaCl_2$. Der Niederschlag wird mit HCl zerlegt. (HESSE, A. 117, 334).

…en, unlöslich selbst in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. … Borax und Soda. Schmelzp.: 132°. In höherer Temperatur verflüchtigt sich …, dabei theilweise in Anhydrid übergehend.

…e: HESSE. — Roccellsäure quillt in conc. Kalilauge auf und löst sich erst beim Ver… …t Wasser. In alkoholischem Kali löst sich die Säure leicht. Beim Abdampfen er… …fettglänzende Krystalllamellen des Kaliumsalzes. — $Ca.C_{17}H_{30}O_4 + H_2O$. Amorpher …g. — $Ba.C_{17}H_{30}O_4$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — …$O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{17}H_{30}O_4$. —

…ylester $(C_2H_5)_2.C_{17}H_{30}O_4$. Oel. Wird von Ammoniak bei 118° kaum angegriffen.

…ydrid. *Darstellung.* Man erhitzt Roccellsäure auf 220—280°, behandelt den Rück… …zur schwach basischen Reaktion mit verd. Sodalösung und schüttelt mit Aether aus. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Löst … in warmem Ammoniak, dabei zum Theil in ölige Roccellaminsäure $C_{17}H_{33}NO_3$ …d.

…ktylmalonsäure $C_{19}H_{36}O_4 = (C_8H_{17})_2C.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester ent… …Behandeln von Malonsäureester mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Oktyl… …ONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 163). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 75°. … in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Zerfällt beim Er… …f 180° in CO_2 und Dioktylessigsäure $C_{18}H_{36}O_2$.

…$H_{34}O_4$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

…hylester $C_{23}H_{44}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{19}H_{34}O_4$. Flüssig. Siedep.: 338—340°. Spec. Gew. …ei 18° (gegen Wasser von 15°).

XXIX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

a. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

…inbasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ können zum Theil als Anhydride zweibasisch-drei… Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ betrachtet werden, die aber, wie Diaterebinsäure $C_7H_{12}O_5$ …erpenylsäure $C_8H_{14}O_5$, nicht im freien Zustande existiren. Die höheren Glieder … $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf …n $C_nH_{2n-4}O_2$.

…konsäure $C_5H_6O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Itachlorbrenzweinsäure … mit (1 Mol.) Silberoxyd. (SWARTS, *J.* 1866, 404), oder beim längeren …it Wasser, namentlich bei höherer Temperatur, im zugeschmolzenen Rohr, doch …ei immer zugleich Bildung von Itamalsäure $C_5H_8O_5$ statt (SWARTS, *Z.* 1867, 651). — …gt die concentrirte Lösung des Säuregemenges mit Kalk und fällt durch Alkohol …es Calcium. Das in der Lösung bleibende parakonsaure Salz wird durch Aether … Parakonsäure ist eine krystallinische Masse. Schmelzp.: 70°. Giebt bei der …n Citrakonsäureanhydrid. Verbindet sich mit HBr zu Itabrenzweinsäure.

…alze können nicht durch Sättigen der Säure mit Basen dargestellt werden, da …mer itamalsaure Salze entstehen. Man zerlegt das Silbersalz durch Chloride. …H_5O_4. — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_5H_5O_4$. Kleine Krystalle, ziemlich …siedendem Wasser; geht beim Kochen mit Silberoxyd in itamalsaures Silber über.

…binsäure $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2.C.CH_2.CH(CO_2H)$ / O — CO. *Bildung.* Bei der Oxydation von …l (oder Colophonium) mit Salpetersäure (BROMEIS, *A.* 37, 297; RABOURDIN, *A.* … CAILLOT, *A. ch.* [3] 21, 27). — *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte 1000—1125 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18—1,16) auf nahezu 100° und lässt …e 125 g Terpentinöl zufliefsen. Ist die Hälfte des Oels eingetragen, so befördert man …rmen den Eintritt der Reaktion. Treten keine rothen Dämpfe mehr auf, so giefst man …inhalt in ein Gefäfs, lässt auf 40° erkalten und giefst vom Harze ab. Die Flüssig… … man ein, bis rothe Dämpfe auftreten, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser … von Terephtalsäure und einem Harze ab. Man dampft nun auf die Hälfte ab, lässt … stehen und filtrirt von der Oxalsäure ab. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade zur …tenz verdunstet. Der dickflüssige, salpetersäurefreie Rückstand wird mit Wasser …d häufig geschüttelt. Nach 8—14 Tagen ist die meiste Terebinsäure ausgeschieden. 2,5 g Terebinsäure (MIELCK, *A.* 180, 47). —

Krystallisirt aus Alkohol in großen, monoklinen Krystallen. **Wenig löslich i** Wasser, viel mehr in siedendem. Schmilzt bei 174° (M.), fängt aber schon bei sich zu verflüchtigen. Zerfällt bei der Destillation oder beim Erhitzen mit W 150° glatt in CO_2 und Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$. Einbasische Säure, giebt a Behandeln mit starken Basen Salze der zweibasischen Diaterebinsäure $C_7H_{12}O_5$: CH.CH(OH).CH($CO_2H)_2$, die im freien Zustande nicht existirt. Durch Mineralsi aus den Salzen $Me'_2.C_7H_{10}O_5$ wieder Terebinsäure ausgeschieden. — Beim Erhi rauchender Jodwasserstoffsäure auf 17° werden CO_2 und Isobutylessigsäure C_6I bildet; Letztere offenbar durch Reduktion zuvor gebildeter Brenzterebinsäure. — amalgam oder Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung, ebenso Salpetersäure Kaliumhypermanganat oder beim Schmelzen mit Aetzkali wird Essigsäure gebilde LIAMS, *B.* 6, 1097).

$Ba(C_7H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Amorph (WILLIAMS; SVANBERG, EKMAN, *J.* 1855, 65(man das Salz mit überschüssigem Baryt und entfernt den freien Baryt durch Kohle wird durch Alkohol krystallinisches diaterebinsaures Baryum $Ba.C_7H_{10}O_5 + 3H_2$ — $Ag.C_7H_9O_4$. Krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Wird durch Sättigen der Ag_2CO_3 oder Ag_2O erhalten. Aus der Mutterlauge erhielt WILLIAMS ein krystalli $Ag.C_7H_9O_4 + C_7H_{12}O_5$ (bei 110°). — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$ entsteht als krystallinischer Nieder diaterebinsaurem Baryum und $AgNO_3$. — Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich (RA

Diaterebinsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C_7H_{10}O_5$. *Bildung.* Aus dem Silbe $C_7H_{10}O_5$, Jodäthyl und Aether. (SVANBERG, EKMAN). — Dicke Flüssigkeit. C wirkt darauf heftig ein und erzeugt Acetyldiaterebinsäureester $(C_2H_5)_2.C_7H_9$((eine Flüssigkeit, die schon an feuchter Luft sich rasch in Terebinsäure und I zersetzt (MIELCK).

Chlorterebinsäure $C_7H_9ClO_4$. *Bildung.* Terebinsäure wird mit etwas üb PCl_5 erhitzt, das Produkt mit Eiswasser zerlegt und das abgeschiedene Oel C_7I (=$C_7H_{10}O_4 + 2PCl_5 - POCl_3 - 2HCl - PCl_3$) mit Wasser gekocht (WILLIAMS). — Krys In Wasser sehr löslich. Schmelzp.: 189,5—190°. Wird von Natriumamalgam in säure zurückverwandelt. Giebt beim Kochen mit Baryt chlordiaterebinsaures $Ba.C_7H_9ClO_5 + H_2O$. — $Pb.(C_7H_8ClO_4)_2 + 3H_2O$.

3. Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Terpin C_1 H_2O (Terpentinölhydrat), Terpentinöl, Tereben und Citronenöl (SAUER, *B.* 10, Chromsäuregemisch (HEMPEL, *A.* 180, 77). — *Darstellung.* 1 Thl. Terpentinö $K_2Cr_2O_7$ und 12 Thle. H_2SO_4, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, werden lä am Rückflusskühler gekocht. Dann wird die Flüssigkeit einige Zeit in einer offenen kocht, um Essigsäure zu entfernen, und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Man verd Aether, erhitzt den Rückstand längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbade, bis alle entfernt ist. Dann löst man in wenig Wasser und lässt an der Luft stehen. D krystallisiren aus Wasser befreit man die Säure von beigemengter, schwerlöslicher, Ter In den Mutterlaugen ist eine in großen monoklinen Krystallen anschießende Säure enth bei 163° schmilzt, und deren Calciumsalz aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt wird. *B.* 10, 521 u. 1661).

Blätter oder große trikline Krystalle, die im Exsiccator verwittern. Schmilzt völli frei bei 90°, sublimirt bei 130—140°. — Zerfällt beim Destilliren größtentheils Terakrylsäure $C_7H_{12}O_2$, (K.) und das Säureanhydrid $C_7H_{10}O_2$. Löst sich leicht in kaltem Wasser und sehr leicht in heißem. Wird von Chromsäuregemisc und Essigsäure oxydirt.

Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich (H.).

$Ba.(C_8H_{11}O_4)_2$. Amorphes Pulver, in Wasser sehr leicht löslich. Geht beim K Baryt in diaterpenylsaures Baryum $BaC_8H_{12}O_5 + H_2O$ über, das aus der kalt Lösung beim Erhitzen in Nädelchen ausfällt. (KRAFFT, *B.* 10, 1660). — $Cu.(C_8H_{11}O_4)_2$ Grüne (monokline?) Krystalle. — $Ag.C_8H_{11}O_4$. Krystallinische Masse. In kaltem Wa löslich, sehr leicht in heißem. — Diaterpenylsaures Silber $Ag_2.C_8H_{12}O_5$ wird aus dem salz $Ba_2.C_8H_{12}O_5$ als käsiger Niederschlag erhalten (K.).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{11}O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (H.). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 36—38°. Siedet unzersetzt bei 300°. Cl ist ohne Wirkung darauf.

Diaterpenylsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{12}O_5$. *Darstellung.* Aus $Ag_2.C_8$H C_2H_5J (K.). — Fest.

4. Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender säure auf Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$. (SCHRÖDER, *A.* 143, 35). — Blättchen. Schme Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

$_{18}H_{27}O_4$. Wird als körniger Niederschlag erhalten beim Fällen einer alkoholischen er Säure mit $AgNO_3$. In Alkohol fast unlöslich.

aroxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von rauchender Salpeter-f Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (OVERBECK, *A.* 140, 63). — Blätter. Schmelzp.: 86°. lslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

$_{18}H_{31}O_4)_2$. Zäher, halbfester Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Fällt llinisches Pulver nieder.

nstearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_5$. *Bildung*. Beim Schmelzen von gepulverter Ricin-ıre $C_{18}H_{32}O_3$ mit $1^1/_2$ Thln. frisch gefällten, feuchten Silberoxyds und Kochen der it Wasser. Das Silbersalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure durch Aether ittelt. Mit rauchender Salpetersäure und Ricinstearolsäure erhält man keine Ricin-säure (ULRICH, *Z.* 1867, 550). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich ol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom.

$_{18}H_{31}O_4)_2$. Voluminöser Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Körniger Niederschlag; wird durch it Alkohol völlig zersetzt.

ofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4$. Einige orientalische Bezoare (Gallensteine einer Antilope) fast ganz aus dieser Säure. Diese Bezoare schmelzen beim Erhitzen und lösen ißem Weingeist (GÖBEL, *A.* 39, 237; WÖHLER, *A.* 41, 150). Daneben enthalten die Lithobilinsäure (ROSTER, *B.* 12, 1925). — *Darstellung*. Die Bezoare werden in n Weingeist gelöst. Aus der rohen Säure stellt man das Natriumsalz dar und fällt in der Wärme mit $BaCl_2$, wobei Lithobilinsäure gefällt wird (ROSTER).

oskopische Säulen. Schmelzp.: 204—205°. Krystallisirt aus 33procent. Alkohol) (R.). Unlöslich in Wasser. Löslich in 6,5 Thln. kochendem, absoluten Alkohol 29,4 Thln. bei 20°. Löslich in 47 Thln. kochendem und in 444 Thln. kaltem, Aether (G.). Die Säure und ihre Salze drehen nach rechts. Geht beim Kochen säure in ein braunes Harz über (HOPPE, *J.* 1863, 655). — Giebt mit Zucker und die violettrothe Gallenreaktion (STRECKER, *A.* 67, 53). Färbt sich mit warmer zsäure intensiv rothviolett (R.). — Verhalten gegen Salpetersäure: MALAGUTI, D, *A.* 44, 289.

Natriumsalz krystallisirt nicht aus Alkohol beim Verdampfen, sondern nur beim der heißgesättigten Lösung (HOPPE). — Das Barvumsalz $Ba(C_{20}H_{35}O_4)_2 + 10H_2O$ in Wasser leicht löslich (Unterschied von Cholalsäure). — Beim Fällen der Salze ecker entstehen basische Bleisalze. — $Ag.C_{20}H_{35}O_4$. Flockiger Niederschlag, löslich ist. (ETTLING, WILL, *A.* 39, 242).

xybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$. *Bildung*. Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und rauchen-tersäure (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 46). — Kleine, gelbliche Schuppen. Schmelzp.: In Alkohol schwer löslich. — $Ag.C_{22}H_{39}O_4$. Niederschlag.

b. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

a $C_4H_4O_4$.

narsäure $C_4H_4O = \begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix}$ *Vorkommen*. In Fumaria officinalis, Lichen ı, Glaucium luteum, im Kraut von Corydalis bulbosa (WICKE, *A.* 87, 225), in enen Schwämmen: Agaricus piperatus (BOLLEY, *A.* 86, 44), Boletus pseudoigna-(DESSAIGNES, *A.* 89, 120). — *Bildung*. Beim Erhitzen von Aepfelsäure $C_4H_6O_5$, und beim Kochen derselben mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463) oder HBr (KEKULÉ, *A.* 130, 21). Beim Behandeln von äpfelsaurem Kalk mit PCl_5 gen des gebildeten Chlorids mit Wasser. $Ca.C_4H_4O_5 + 3PCl_5 = C_4H_2O_2.Cl_2 + 3POCl_3 + 2HCl$ und $C_4H_2O_2.Cl_2 + 2H_2O = C_4H_4O_4 + 2HCl$ (PERKIN, DUPPA, *A.* — Beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure mit Kali. (MESSEL, *A.* 157, 20); itzen von Brombernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (KEKULÉ); aus Dibrom-säure oder Isodibrombernsteinsäure, Jodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, 259). — Beim Abdampfen einer mit 2 Mol. Brom versetzten wässrigen Lösung schleimsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 289), Beim Erwärmen von Trichlorpheno-$C_6H_7Cl_3O_5$ (Additionsprodukt von chloriger Säure an Benzol) mit Baryt. $O_5 + 2H_2O = 3C_4H_4O_4 + 6HCl$ (CARIUS, *B.* 4, 928). Bei der Einwirkung von nigwasser auf Proteïnstoffe (MÜHLHÄUSER, *A.* 101, 176). — Beim Behandeln

von β-Dichlorpropionsäureester mit Cyankalium und Zerlegen des Produktes m
daneben entsteht wesentlich inaktive Aepfelsäure. $C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5 + 2KCy = C_3H$
$C_2H_5 + 2KCl + HCy$ und $C_3H_2(CN)O_2.C_2H_5 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + NH_3 + C$
WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 368). — Beim Kochen von Chloräthenyltricarbon
mit Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 13, 2163). $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CCl(CO_2C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_4$
$CO_2 + HCl + 3C_2H_5(OH)$. — *Darstellung.* Man erhitzt Aepfelsäure längere Zeit
— Man erhitzt Aepfelsäure mit wenig Wasser auf 180° (JUNGFLEISCH *Bl.* 30, 147).

Kleine Prismen, Nadeln oder breite Blätter. Sublimirt bei 200° fast unzerset
zu schmelzen. Geht bei der Destillation in Maleïnsäure, resp. Maleïnsäureanhyd
Löslich in 148,7 Thln. Wasser von 16,5° (CARIUS, *A.* 142, 153); in 21 Thln.
Weingeist von 76% (PROBST). — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam od
Erhitzen mit conc. HJ in Bernsteinsäure über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 133). Eben
Zink bei Gegenwart von Kalilauge. In freier Fumarsäure löst sich Zink zu fum
Zink (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 110). — Bei der Elektrolyse einer conc. wässerigen Lös
fumarsaurem Natrium tritt am + Pol Acetylen (und CO_2) auf, während am — Pol N
succinat gebildet wird (KEKULÉ, *A.* 131, 85). — Fumarsäure verbindet sich, lan
der Kälte, rasch bei 100°, mit Brom zu Dibrombernsteinsäure (KEKULÉ). — Fu
verbindet sich mit rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure erst bei
Rohr) zu Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 180, 88). — Verbindet sich beim Koc
Kaliumsulfitlösung zu sulfobernsteinsaurem Kalium. — Wird von Chamäleonlö
Traubensäure oxydirt. — Bei 56stündigem Erhitzen von Fumarsäure mit Nat
auf 100° entsteht **inaktive Aepfelsäure** $C_4H_6O_5$ (LOIDL, *B.* 9, 925); ebenso b
hitzen mit viel Wasser auf 150° (JUNGFLEISCH).

Salze: RIECKHER, *A.* 49, 31; CARIUS, *A.* 142, 153. — $NH_4.C_4H_3O_4$. Monoklin
(DELFFS, *J.* 1850, 371). — $Na_2.C_4H_2O_4$. Krystallisirt mit $1H_2O$ und mit $3H_2O$. — K
$+ 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist; — $K.C_4H_3O_4$. Kryst
dicken (monoklinen?) Tafeln (CARIUS, *B.* 4, 929), in kaltem Wasser schwer löslich; — 2K
$+ C_4H_4O_4$. Nadelförmige Prismen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 2,66 Thle. In
unlöslich. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht verändert (CARIUS). — $Mg.C_4H_2O_4$
Hält bei 100° noch $2H_2O$. — $Ca.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Tafel
über Schwefelsäure getrocknet $1\frac{1}{2}H_2O$ (CARIUS). — $Sr.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ba.C_4H_2O_4 +$
Blättchen, Tafeln oder Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,9663 Thle. wasserf
(CARIUS). Hält $3H_2O$; geht beim Kochen mit Wasser in das wasserfreie, in Wasser s
unlösliche, Salz über (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). — $Zn.C_4H_2O_4 + 3H_2O$ und $+ 4H_2O$
$C_4H_2O_4$. — $Pb.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Schiefrhombische Täfelchen und Nadeln. Kaum löslich
Wasser, ziemlich löslich in heißem; — $Pb.C_4H_2O_4 + PbO + H_2O$ (bei 100°). Wird du
von kochender Bleiessiglösung mit fumarsaurem Ammoniak erhalten (vergl. OTTO, *A.* 1
— $Mn.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH).C_4H_2O_4$ (bei 200°). Zimmtbrauner, unlösliche
schlag. — $Co.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ni.C_4H_2O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_2O_4 + 3H_2O$.
blaugrünes Krystallmehl erhalten beim Erwärmen von Kupferacetat mit Essigsäure (R
nach dem Trocknen über Schwefelsäure, $1H_2O$ (CARIUS). — $Ag_2.C_4H_2O_4$. Mikrokryst
Niederschlag, unlöslich in Wasser. Nach CARIUS hält das kalt gefällte Salz $1H_2O$, d
entweicht. Es löst sich reichlich in heißem Wasser.

Methylester $C_6H_8O_4 = (CH_3)_2.C_4H_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von
säure oder Maleïnsäure mit Holzgeist und HCl (OSIPOW, *Ж.* 11, 288). —
Schmelzp.: 105—107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Nimm
2 At. Brom auf. — Schmelzp.: 102°; Siedep.: 192° (i. D.) (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = (C_2H_5)_2.C_4H_2O_4$. *Bildung.* Aus Aepfelsäure-Es
PCl_5 (HENRY, *A.* 156, 177). Aus C_2H_5J und **fumarsaurem** Silber (ANSCHÜTZ, *B.*
12, 2282). — *Darstellung.* Aus Fumarsäure, Alkohol und Salzsäure. — Siedep.: 218°
745,7 mm (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 299); sp. Gew. = 1,106 bei 11° (HENRY); 1
17,5° (ANSCHÜTZ). Dampfdichte = 170,4—171,3 (statt 172, gegen H = 2). —
sich mit Brom zu Dibrombernsteinsäureester. (Schmelzp.: 57—58°) (OSIPOW, *Ж.*
Beim Erwärmen mit Jod gehen die Maleïnsäureester glatt in Fumarsäureester über (A

Aethylfumarsäure $C_6H_8O_4 = C_2H_5.C_4H_3O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen v
Fumarsäure mit 1,5 Thln. absol. Alkohol auf 120°. Entsteht aber nicht bei
Verseifung des Fumarsäureäthylesters mit Kali (LAUBENHEIMER). — Leicht sd
Krystallblättchen, wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether.

$Ag.C_2H_5.C_4H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in 436 Thln. Wasser
in 331 Thln. von 12,1°.

Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus PCl_5 und Aepfelsäure (PERKIN, D
112, 26) oder Fumarsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86). — Siedep.: 160°. Verbi
bei 140—150° mit Brom zu Dibrombernsteinsäurechlorid.

albaldehyd $C_4H_4O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (4 At.) Brom auf eine ige Lösung von Brenzschleimsäure, in der Kälte (LIMPRICHT, *A.* 165, 285). Man telt die Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet und lässt den öligen Rückstand über efelsäure stehen. — Kleine Krystalle, die sich unterhalb 100° bräunen. Reagirt . Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Behandeln mit Natriumamalgam werden ein Oel $C_4H_6O_2$ und Krystalle $C_8H_{10}O_5$ ten. Giebt beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser einen charakteristischen n Niederschlag.

Beim Behandeln von Brenzschleimsäure mit Brom in der Kälte entsteht zuweilen Körper $C_4H_3BrO_2$, der mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, in campherartig nden Nadeln krystallisirt und bei 84° schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich lkohol oder Aether. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in ein flüchtiges $C_4H_4O_2$ über, das sich nicht in Wasser löst und darin untersinkt.

Fumaramid $C_4H_2O_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Fumarsäureester und conc. Ammoniak ngerem Stehen in der Kälte (HAGEN, *A.* 38, 275). — Schuppen, unlöslich in Alkohol altem Wasser, löslich in heißem Wasser.

$C_4H_6N_2O_2 + HgO$ (bei 100°). Weißes Pulver (DESSAIGNES, *J.* 1852, 527).

Aethylfumaramid $C_8H_{14}N_2O_2 = C_4H_2O_2(NH.C_2H_5)_2$. Sublimirbare Schuppen. chmp.: 182—183° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

Fumarimid $C_4H_2O_2.NH$.(?) Beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem Ammoniak auf beim Erhitzen gleicher Aequivalente asparaginsauren Baryums und äthylschwefel- Kaliums im Oelbade entsteht nach DESSAIGNES (*J.* 1850, 414; 1857, 309) ein ger Körper $C_4H_5NO_2$, der sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in conc. heißer ure löst und daraus durch Wasser gefällt wird. Bei 5—6 stündigem Kochen mit ure oder Salpetersäure geht der Körper in inaktive Asparaginsäure über. WOLFF ,293) fand an dem Körper dieselben Eigenschaften, aber die Zusammensetzung O_3. PASTEUR (*J.* 1851, 389 u. 392) erhielt beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem, oder maleïnsauren Ammoniak auf 160—200° einen Körper wiederum von denselben schaften, aber mit der Formel $C_8H_8N_2O_5$. Da alle diese Körper leicht in Asparagin übergehen, sind sie wohl als Abkömmlinge der Amidobernsteinsäure zu betrachten. ist aber die Bezeichnung: „Fumarimid" unpassend, und es ist zu bezweifeln ob saures (oder maleïnsaures) Ammoniak dasselbe Produkt liefert wie äpfelsaures niak. Sollte dies wirklich der Fall sein, so würden durch diese Reaktion Fumar- aleïnsäure sich leicht in Aepfelsäure zurückverwandeln lassen, da die Asparaginsäure, setzungsprodukt der Körper $C_4H_3NO_2$ u. s. w., durch salpetrige Säure in Aepfel- übergeht.

romfumarsäure $C_4H_3BrO_4$. Der Methylester $C_4HBrO_4(CH_3)_2$ dieser Säure ent- beim Erwärmen von Brommaleïnsäuredimethylester mit Jod (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2284). hmp.: 30°.

romfumarsäure — s. S. 511.

ibromfumarsäure $\begin{matrix}CBr.CO_2H\\ \|\\ CBr.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht durch Eintragen von Brom e wässrige Lösung von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ (BANDROWSKI, *B.* 12, 2213). be scheidet sich aus kaltem Wasser in langen Krystallen ab. Schmilzt bei 219—220° theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether äußerst leicht löslich. Wird von üssigem Brom total zerstört. Scheint beim Destilliren in die isomere Dibrom- säure überzugehen.

$C_4Br_2O_4$. Kurze Nadeln, in Wasser ziemlich löslich. Verbrennt ohne Explosion. — $+ {}^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, explodirt heftig beim Erhitzen.

ofumarsäure s. Isomalsäure $C_4H_6O_5$.

aleïnsäure $C_4H_4O_4 = \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ \dot{C}.CO_2H\end{matrix}$ (FITTIG). *Bildung.* Bei der Destillation von säure; beim Erhitzen von bernsteinsaurem Silber mit Sand auf 180° neben Bern- ure, Silber und Kohle (BOURGOIN, *Bl.* 20, 70) $Ag_2.C_4H_4O_4 = C_4H_4O_4 + Ag_2$. — Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Dichloressigester entsteht ein Maleïnsäureester?), der beim Verseifen mit Baryt Maleïnsäure liefert (TANATAR, *B.* 3) $2CHCl_2.CO_2C_2H_5 + 4Na = 4NaCl + C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_2$. — Entsteht, neben Aepfel- beim Kochen von α-Bromakrylsäure mit KCN und Zerlegen der gebildeten α-Cyan- ure durch Kali. $CH_2:CBr.CO_2H + KCN = CH_2:CCN.CO_2H + KBr$ und $CH_2:$ $O_2H + 2H_2O = CH_2:C(CO_2H)_2 + 2NH_3$. (TANATAR, *B.* 13, 159). — *Darstellung.* stillirt Aepfelsäure rasch bei 200° und führt das Destillat durch Behandeln mit Acetyl-

chlorid in Maleïnsäureanhydrid über. Letzteres wird durch Destillation gereinigt, aus Eis $CHCl_3$ umkrystallisirt und dann mit Wasser behandelt (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281).

Rhombische Prismen (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 394). Schmelzp.: 130°. Fängt zu sieden an und geht bei rascher Destillation gröfstentheils unzersetzt über. Bei l Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in Wasser und Anhydrid gespalten. in 2 Thln. Wasser von 10° (LASSAIGNE). Gegen Natriumamalgam, Kaliumsulfitlös bei der Elektrolyse verhält sich Maleïnsäure wie Fumarsäure. Mit Brom verbi sich schon in der Kälte rasch zu Isodibrombernsteinsäure, dabei geht aber zugl Theil Maleïnsäure in Fumarsäure über (PETRI, *A.* 195, 59). — Wird von ve Chamäleonlösung zu Trioxymaleïnsäure $C_4H_4O_7$ oxydirt. Beim Aufkochen mit co oder Bromwasserstoffsäure geht Maleïnsäure in Fumarsäure über (KEKULÉ, *A. Spl.* ebenso beim Kochen mit verd. Salpetersäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 93). Bleibt säure (oder ihr Anhydrid) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure kalt stehen, stehen äquivalente Mengen Fumarsäure und Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 188,

Von der Fumarsäure unterscheidet sich die Maleïnsäure in auffallender Wei ihre bedeutend gröfsere Löslichkeit in Wasser. Sie wird daher aus ihren Salz durch Mineralsäuren gefällt. Maleïnsäure wird von Barytwasser gefällt, Fumarsäu

Salze: BÜCHNER, *A.* 49, 60. — $Na_2.C_4H_2O_4$; — $Na.C_4H_3O_4 + 3H_2O$. — K (bei 100°); — $K.C_4H_3O_4$. — $Mg.C_4H_2O_4 + 3H_2O$; — $Mg(C_4H_3O_4)_2 + 6H_2O$. — $Ca.C_4H_2O_4$ löslich; — $Ca(C_4H_3O_4)_2 + 5H_2O$. — $SrC_4H_2O_4 + 4H_2O$; — $Sr(C_4H_3O_4)_2 + 8H_2O$. — B $+ 2HO$. Beim Neutralisiren einer conc. wässrigen Maleïnsäurelösung mit Barytwasser ents einigen Minuten eine zitternde Gallerte, die zu Krystallblättchen austrocknet. 100 Thle von 20° lösen 11,17 Thle. Salz (REGNAULT, *A.* 19, 151). Hält $1H_2O$. (ANSCHÜTZ, *B.* 1: Nach BÜCHNER krystallisirt das Salz aus kochendem Wasser in Nadeln. — $Ba(C_4H_3O_4)_2$ · $Zn.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. — $Ni.C_4H_2O_4$ (bei 100°). — $Pb.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Freie Maleïnsä durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag geht auf Wasserzusatz in Blättchen über. in Essigsäure (PELOUZE); — $Pb.C_4H_2O_4 + PbO$(bei 100°) *Darstellung.* Man tröpfelt saures Ammoniak in Bleiessig. Der Niederschlag löst sich beim Kochen und scheidet si krystallinisch aus (OTTO, *A.* 127, 178). — $Cu.C_4H_2O_4$. Hellblaue Krystalle, in kochendem wenig löslich; — $Cu.C_4H_2O_4 + 2NH_3 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_4H_2O_4$. Käsiger Niederschlag (RE — $Ag.C_4H_3O_4$ (bei 100°).

Die Maleïnsäureester werden durch Behandeln von maleïnsaurem Sil Alkyljodiden erhalten. Dabei ist jede Spur freien Jods zu vermeiden, weil die säureester beim Erwärmen mit Jod quantitativ in Fumarsäureester übergehen (AN *B.* 12, 2282).

Dimethylester $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 205° (i. D.); sp $= 1,1529$ bei 14°. Geht mit Bromdämpfen in Berührung, allmählich in Fumars und dann in Dibrombernsteinsäureester über.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 225° (i. D.). G Brom Dibrombernsteinsäureäthylester.

Anhydrid $C_4H_2O_3$. *Bildung.* Bei raschem Destilliren von Maleïnsäure (oder säure) und Beseitigen des zuerst übergehenden Wassers. — Schmelzp.: 60°. (FI 188, 87); 53° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281); Siedep.: 196° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 8 (i. D.) (ANSCHÜTZ). Verbindet sich mit Brom bei 100° zu Isodibrombernsteinsäure-A Wird von Wasser leicht in Maleïnsäure übergeführt. Dampfdichte = 94—98, Wasserstoff = 2). (HÜBNER, SCHREIBER, *Z.* 1871, 713).

Chlormaleïnsäure $C_4H_3ClO_4$. Eine solche Säure ist bis jetzt weder aus säure erhalten, noch in Maleïnsäure zurückgeführt worden. Vielleicht ist die S Weinsäure Chlorfumarsäure. Da die Säure aus Benzol in ein Anhydrid i das sich mit Wasser wieder zu derselben Chlormaleïnsäure verbindet, — also Maleïnsäure ganz analoges Verhalten zeigt — dürfte sie wohl als Chlormalei anzusprechen sein.

Bildung. 1. Aus Weinsäure. Beim Erhitzen von 1 Thle. Weinsäure mit PCl_5 wird Chlormaleïnsäurechlorid $C_4HClO_2.Cl_2$ erhalten, das man durch Erh Luftstrome auf 120° von beigemengtem $POCl_3$ befreit. (PERKIN, DUPPA, *A.* 11 Das Chlorid giebt mit Wasser Chlormaleïnsäure und mit Alkohol Chlormaleïnsäure Chlormaleïnsäure bildet mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und — Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt (PERKIN, *A.* 129, $K.C_4H_2ClO_4$. Schwerlösliche Krystalle. — Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt und leichter. — $Ag_2.C_4HClO_4$. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4HClO_4$. HENRY (*A.* 156, 178) erhielt Chlormaleïnsä aus Weinsäureester und PCl_5. Zur Darstellung desselben lässt man absoluten allmählich zu Chlormaleïnsäurechlorid fliefsen. Man fällt mit viel Wasser und

ather aus. — Siedep.: 243—245° bei 735 mm; spec. Gew. = 1,178 bei 20° (CLAUS, , 80). Cyankalium wirkt in wässrig-alkoholischer Lösung auf den Ester leicht ein, heinlich unter Bildung eines Substitutionsproduktes. Kocht man das Produkt mit der Salzsäure, so resultirt Bernsteinsäure. $C_4H_3ClO_4 + HCN = C_4H_3(CN)O_4 + HCl$, $N)O_4 + HCN = C_4H_4(CN)_2O_4$ (Dicyanbernsteinsäure) und $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O =$ $_4 + 2CO_2 + 2NH_3$ (CLAUS).

hlormaleaminsäure-Ester $C_6H_8ClNO_3 = (CO.NH_2).C_2HCl.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* ständigem Stehen von Chlormaleïnsäure-Ester mit (1 Mol.) 5procentigen, alkoholischen niaks (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 150). — Große Tafeln (aus Alkohol), Rhomboëder Wasser). Schmelzp.: 102°. Löslich in heißem Wasser.

Aus Benzol. Benzol vereinigt sich mit chloriger Säure zu Trichlorphenomal- $C_6H_7Cl_3O_5$. In den Mutterlaugen von dieser Säure ist eine amorphe (isomere?) enthalten, die sich mit Aether ausschütteln lässt. (CARIUS, *A.* 142, 139). Erman sie mit Barytwasser, so entstehen $BaCl_2$, $BaCO_3$ und chlormaleïnsaures Baryum. ntfernt das gelöste Chlor mit Silberoxyd, das Baryum mit Schwefelsäure, neut die Hälfte der Lösung mit Pottasche und erhält, durch Hinzufügen der anderen Säure, schwerlösliches saures chlormaleïnsaures Kalium (CARIUS, *A.* 155, 217). — ie Säure krystallisirt in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich ser, Alkohol, Aether. Destillirt bei 180° unter Anhydridbildung. Wird von HJ nsteinsäure reducirt.

$C_4H_2ClO_4 + H_2O$. Rhombische (?) Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 6,13 Thle. altigen Salzes. — $Ba.C_4HClO_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystallrinden, in heißem Wasser kaum lösls in kaltem. — $Pb.C_4HClO_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag.

rommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrombernsteinsäure, ombernsteinsäure, Isobrommaleïnsäure und Dibrommaleïnsäure, beim Erhitzen von insäure mit Wasser und Brom auf 180° (KEKULÉ, *A.* 130, 1). Beim Kochen tralem dibrombernsteinsaurem Baryum fällt traubensaures Baryum nieder, während nd saures brommaleïnsaures Baryum gelöst bleiben. $2C_4H_4Br_2O_4.Ba = Ba(C_4H_2BrO_4)_2$ r_2. (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 367). Dieselbe Säure entsteht, neben Isobrommaleïnnd sehr wenig einer Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Fumarsäure mit Brom und 20 Thln. Wasser im Rohr auf 100° (CARIUS, *A.* 149, 264). Man entie Säuren der Lösung mit Aether, verdunstet den Aether und erhält beim lisiren des Rückstandes über Schwefelsäure zunächst Isobrommaleïnsäure und rommaleïnsäure. — *Darstellung.* 1 Thl. Dibrombernsteinsäure wird 2—3 Stunden t 20 Thln. Wasser gekocht und die Lösung dann mit Aether ausgeschüttelt. (PETRI, *A.*).

ahlig vereinigte Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 128° (P.). Sehr leicht löslich ser, Alkohol, Aether. Zerfließt an sehr feuchter Luft. Zerfällt bei der Destillation ser und Anhydrid. Wird von Natriumamalgam in Fumarsäure (PETRI) und Bernsteinsäure übergeführt. Bei der Elektrolyse von brommaleïnsaurem Natrium t am + Pol Kohlenoxyd (neben HBr). $Na_2.C_4HBrO_4 = Na_2 + 4CO + HBr$ (KEKULÉ, , 87). — Beim Kochen mit verd. Barytlösung wird Brommaleïnsäure nicht verbeim Kochen mit überschüssigem, concentrirtem Aetzbaryt entstehen HBr. Essignd Oxalsäure (CARIUS). — Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure Kälte zu Dibrombernsteinsäure; daneben wird Isobrommaleïnsäure gebildet (PETRI). aleïnsaures Silber krystallisirt fast unzersetzt aus siedendem Wasser (K.). Giebt er zur Lösung des neutralen Kalisalzes feuchtes Silberoxyd, so wird schon in älte alles Brom gefällt, und die Lösung hält oxymaleïnsaures Kalium. $O_4.K_2 + Ag_2O + H_2O = 2C_4H_2O_5.K_2 + 2AgBr$. (BOURGOIN, *Bl.* 19, 482).

$C_4HBrO_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen. Verliert $1H_2O$ über Schwefelsäure (K.). — $Ca.C_4HBrO_4$ $C_4HBrO_4 + 4H_2O$. — $Ba.C_4HBrO_4 + 4H_2O$ (C.). Wird aus wässriger Lösung durch in Nadeln gefällt; — $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$ (bei 100°). Warzen, unlöslich in Alkohol (K.). $rO_4 + H_2O$. Brommaleïnsäure giebt mit Bleizucker einen anfangs verschwindenden hlag. Später wird der Niederschlag beständig und löst sich beim Kochen leicht auf. kalten wird er als ein körniges Pulver abgeschieden. Er löst sich leicht in viel Blei- (KEKULÉ, *A.* 130, 10). — $Ag_2.C_4HBrO_4$. Käsiger Niederschlag, fast unzersetzt löslich dem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

ethylester $C_6H_7BrO_4 = C_4HBrO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und yl (bei Abwesenheit freien Jodes). (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2284). — Siedep.: 237—238°. —129° bei 30—40 mm. Geht beim Erwärmen mit Jod in Monobromfumarsäurer.

thylester $C_8H_{11}BrO_4 = C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 256°, oder 143° bei 30—40 mm. w. = 1,4095 bei 17,5° (ANSCHÜTZ).

Anhydrid C_4HBrO_3. *Bildung.* Bei der Destillation von Brommaleïnsäure *A. Spl.* 1, 368); beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäureanhydrid im Rohr (KEKULÉ, *A. Spl.* 2. 88); aus Dibrombernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884). — Siedep.: 215° (i. D.). Geht an feuchter Luft in Br säure über. Verbindet sich mit rauch. HBr, in der Kälte, zu Dibromberni daneben entsteht Isobrommaleïnsäure (ANSCHÜTZ).

Isobrommaleïnsäure (Bromfumarsäure?) $C_4H_3BrO_4$. *Bildung.* Beim von Isodibrombernsteinsäure auf 180° oder Kochen derselben mit Wasser. (Ki *Spl.* 2, 91; 130, 1). Aus Dibrombernsteinsäure und Wasser im Rohr bei 140° (BAN *B.* 12, 345). Aus Brommaleïnsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in (PETRI; ANSCHÜTZ). — *Darstellung.* Wie Brommaleïnsäure. — Blätter. In W nehmend löslich. Schmelzp.: 177—178° (PETRI, *A.* 195, 63). Das Silbersalz ze äufserst leicht beim Kochen mit Wasser. — Die freie Säure geht durch Destill Erhitzen auf 200° in Brommaleïnsäure, resp. deren Anhydrid, über. Giebt mit selbe Tribrombernsteinsäure wie Brommaleïnsäure. (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1886) beim Behandeln mit Natriumamalgam Fumarsäure und dann Bernsteinsäure. — Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, sehr langsam in der K bei 100° unter Bildung von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure (P.).

Amid $C_4HBrO_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine s kühlte Lösung des Imids in Alkohol (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — Schmelzp.:

Imid $C_4HBrO_2.NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromsuccinimid, aus Succinimid (KISIELINSKI). — Schmelzp.: 150—152°.

Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Bromiren von Ber (s. Brommaleïnsäure). Die Säure ist mit den Wasserdämpfen etwas flüc leicht aber mit den Dämpfen von conc. Bromwasserstoffsäure. Sie lässt sich d Destillation von Brommaleïnsäure trennen. Das Destillat wird bei gewöhnli peratur verdunstet (KEKULÉ, *A.* 130, 2). — Entsteht ebenfalls bei der I von Brom auf Brenzschleimsäure oder Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ (HILL, *B.* 1: LIMPRICHT, *A.* 165, 294). — Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweis drid über. Schmelzp.: 120—125° (H.). Aeufserst löslich in Wasser, Alkoho unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn.

$Ba.C_4Br_2O_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung hal 5,66 Thle. wasserfreies Salz (HILL). Fast unlöslich in verdünntem Alkohol. — $Pb.C_4Br$ Die freie Säure wird von Bleizucker gefällt. Das Salz löst sich etwas in siedendem A krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. — $Ag_2.C_4Br_2O_4$. Körnig-krystallinisc schlag. Aus verdünnten Lösungen werden feine Nadeln erhalten. Detonirt heftig b Explodirt beim Erhitzen. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Erst beim I Wasser auf 150° scheidet sich AgBr ab, und es entsteht Dioxymaleïnsäure $C_4H_4O_6$ *Bl.* 22, 443).

Anhydrid $C_4Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Dibrommaleïnsäure säurestrome (HILL, *B.* 13, 736). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn. Löst sich Wasser, dabei in Dibrommaleïnsäure übergehend.

Halbaldehyd $C_4H_2Br_2O_3$ — s. Mucobromsäure S. 453.

Aldehyd $C_4H_2Br_2O_2$ — s. S. 453.

Amidomaleïnsäure $C_4H_5NO_4 = C_2H(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der entsteht beim Behandeln von Chlormaleïnsäureester (aus Weinsäure dargestellt) alkoholischen Ammoniaks in der Kälte (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 151). Die gewinnt man durch Zerlegen des Esters oder des leichter darstellbaren Amid säureester mit alkoholischem Kali, Ansäuren der Lösung mit H_2SO_4 und A mit Aether. — Sehr zerfliefsliche Krystallmasse.

$Ag_2.C_4H_3NO_4$. Dicker, gelblicher Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Aethylester $C_8H_{13}NO_4 = C_4H_3NO_4(C_2H_5)_2$. Kurze, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u

Aminsäureester $C_6H_{10}N_2O_3 = (CO.NH_2).C_2H(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *Darstell* Chlormaleïnsäureester bleiben 12 Stunden lang mit 300 ccm 5procentigen alkoholischen kalt stehen (C., V.) — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Unlöslich Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_4H_7N_3O_2 = C_2H(NH_2)(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen maleïnsäureester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak (C., V.). —

p.: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem

en $C_5H_6O_4$.

kon-, Citrakon- und Mesakonsäure stehen in demselben Verhältniss zu wie Fumarsäure und Maleïnsäure. Itakonsäureanhydrid entsteht bei der ion von Citronensäure und geht bei der Destillation in Citrakonsäure-id über. Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder . Jodwasserstoff in Mesakonsäure um. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° rakonsäure in Itakonsäure zurückgeführt. Alle drei Säuren geben mit Natrium-dieselbe Brenzweinsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Die Additionsprodukte von aloïdsäuren u. s. w. sind aber verschieden und werden daher als Ita-, Citra- oder brombrenzweinsäure u. s. w. bezeichnet.

konsäure: $CH.CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$. (?). *Bildung.* Bei der Destillation von säure (BAUP, *A.* 19, 29) oder Itamalsäure $C_5H_8O_5$ (SWARTS). Aus Citronensäure und der schwefelsäurehaltigem Wasser bei 160° (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867, s Akonitsäure und Wasser bei 180° (PEBAL, *A.* 98, 94). — *Darstellung.* Citrakonsäure-wird mit 2—3 Vol. Wasser 6—8 Stunden lang auf 150° erhitzt und der Röhreninhalt Schalen ausgegossen. Die von der auskrystallisirten Itakonsäure abgegossene Mutter-elche beim Concentriren keine Krystalle mehr giebt, wird auf's neue mit Wasser er-ITTIG, *A.* 188, 72; WILM, *A.* 141, 28).
mbenoktaëder. Schmelzp.: 161°. Spec. Gew. 1,573—1,632 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). in 17 Thln. Wasser von 10°, in 12 Thln. Wasser von 20°, in 4 Thln. Alkohol ') bei 15° (BAUP). Löslich in Aether. Verbindet sich mit Chlor, Brom, Br, HJ; mit unterchloriger Säure zu Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$. — Bei der se von Itakonsäure werden symmetrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$, Akrylsäure akonsäure erhalten (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 265). — Verhalten der Itakonsäure ansäure: BARBAGLIA, *B.* 7, 465. — Freie Itakonsäure wird durch Eisenchlorid röthet. Bei Siedehitze entsteht mit überschüssigem Eisenchlorid ein unlöslicher ner Niederschlag; itakonsaures Ammoniak giebt einen braunen Niederschlag, der dunkelrothbrauner Farbe in überschüssigem Eisenchlorid löst. Durch Kochen se Lösung gefällt, der Niederschlag löst sich aber beim Erkalten. (AARLAND,] 6, 263).
se: BAUP. — $NH_4.C_5H_5O_4$. Tafeln, löslich in 1,25 Thln. Wasser von 12°. Krystallisirt) in Nadeln. — $K.C_5H_5O_4 + H_2O$. Blätter (CRASSO, *A.* 34, 65). — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. öslich in 45 Thln. Wasser von 18°, nicht reichlicher in heißem Wasser; — $Ca(C_5H_5O_4)_2$, löslich in 13 Thln. Wasser von 12°. — $Sr.C_5H_4O_4 + H_2O$. (CRASSO). — $Ba.C_5H_4O_4$ CR.); — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + H_2O$. — $Pb.C_5H_4O_4 + H_2O$. Pulver; — $Pb.C_5H_4O_4 + PbO$ L 127, 181). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Pulver, kaum löslich in siedendem Wasser.

hylester $(C_2H_5)_2.C_5H_4O_4$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (SWARTS, 579). — Siedep.: 230°. Geht nach einigen Tagen in eine zähe polymere Modifikation bei der Destillation wieder den ursprünglichen Ester und beim Verseifen, ebenso Letztere, nur Itakonsäure giebt. Beim Behandeln von Itakonsäure mit Alkohol säure entsteht Mesakonsäureester und nur wenig Itakonsäureester (SWARTS).

ydrid $C_5H_4O_3$. *Bildung.* Findet sich unter den Destillationsprodukten der säure (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1542); bildet sich beim Erwärmen von Itakonsäure 3, 1539) oder itakonsaurem Silber (MARKOWNIKOW, *B.* 13, 1844) mit Chloracetyl. che Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 68°. Siedet unzersetzt bei 139—140° bei Vandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citrakonsäureanhydrid hr leicht löslich in $CHCl_3$; sehr wenig in kaltem Aether. Verbindet sich mit viel rascher als Citrakonsäureanhydrid) zu Itakonsäure.

oritakonsäure $C_5H_5ClO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonsäure $C_5H_4O_4$ säure (SWARTS, *J.* 1873, 584). — Krystallinische Krusten, in Wasser wenig lös-ht beim Kochen mit Wasser in Akonsäure über.

mitakonsäure $C_5H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und HBr; — bei der Destillation von Itadibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$. (SWARTS, *J.* 1873, Krystallwarzen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 164° unter g. Wird durch kochendes Wasser oder Alkalien in HBr und Akonsäure zerlegt; r Zinn reduciren die wässrige Lösung zu Itakonsäure.

rakonsäure $CH_3.\overset{CO_2H}{C}H.C.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Citronen-

säure (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 21, 100) oder Itakonsäure (CRASSO, *A.* 34, 68), ENGELHARDT, *A.* 70, 243 und 246), Citramalsäure $C_5H_8O_5$ (CARIUS, *A.* 1 Oxypyroweinsäure $C_5H_8O_5$ (DEMARÇAY, *B.* 9, 962). Aus Citronensäure neben CO_2 und wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *A.* 139, 269). — *Darstellung.* getrocknete Citronensäure wird (in Antheilen zu 100 g) möglichst rasch destillirt, bis Flüssigkeit übergeht. Durch wiederholte Rektifikation wird reines Citrakonsäureanh gestellt und dies mit Wasser verbunden. (KEKULÉ, Lehrb. 2, 319 u. 320; WILM, *A*

Vierseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 80°. Spec. Gew. = 1,617 (SCHRÖDER, *B* Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Verflüchtigt sich mi dämpfen. Zerfliefslich. Löslich in 0,42 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Geht hitzen mit Wasser auf 120° in Itakonsäure über. — Bei der Elektrolyse von saurem Kalium tritt gewöhnliches Allylen $CH_3.C:CH$ auf, neben wenig Akryl Mesakonsäure (AARLAND, *J. pr.* (2) 7, 142). — Verbindet sich mit rauchen wasserstoffsäure, in der Kälte, zu Citrabrombrenzweinsäure $C_5H_7ClO_4$. Bei mit HCl, HBr oder HJ (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 94) wird Mesakonsäure gebilde *A.* 188, 77 und 80). — Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen säure und Oxalsäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 265), mit concentrirter Salpetersäu Eulyt und Dyslyt erhalten (BAUP, *A.* 81, 96). — Chlor in wässriges citr Natrium geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ und daneben Ch akrylsäure $C_4H_5ClO_2$, offenbar durch Zersetzung zunächst gebildeter Citradic weinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$ entstanden. Durch überschüssiges Chlor entstehen dan Chlormethakrylsäure) Trichlorisobuttersäure $C_4H_5Cl_3O_2$ (GOTTLIEB, *J. pr.* und Trichloraceton $C_3H_3Cl_3O$ (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 369). — Brom, in rige Lösung von citrakonsaurem Kalium eingetragen, erzeugt Dibrombuttersäu überschüssigem Kali Dibrompropionsäure (CAHOURS, *A.* 64, 353).

Freie Citrakonsäure wird von Eisenchlorid in der Kälte nicht verändert, hitzen mit überschüssigem Eisenchlorid entsteht eine braunrothe Färbung, die kalten verschwindet. Citrakonsaures Ammoniak färbt sich mit Eisenchlorid r Kochen fällt ein Niederschlag aus, der beim Erkalten sich löst. Stark über Eisenchlorid erzeugt in der Hitze nur eine rothe Färbung (AARLAND, *J. pr.* [

Salze: CRASSO, *A.* 34, 71. — $NH_4.C_5H_5O_4$. — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Tafeln (188, 65, vgl. KÄMMERER, *A.* 148, 326); — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. — $Sr(C_5H_5O_4)_2$ + $Ba.C_5H_4O_4 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen, schwerlöslich in heifsem Wasser (ENGELHARDT, *A* — $Pb.C_5H_4O_4$. Fällt bei Siedehitze als sandiger wasserfreier Niederschlag aus. B in der Kälte entsteht ein gallertartiger Niederschlag mit $2H_2O$. — $Pb(C_5H_5O_4)_2$. Kr (DUMAS, *A.* 8, 19; GOTTLIEB, *A.* 77, 267). — $Pb.C_5H_4O_4 + PbO$. Weifses, in unlösliches Krystallmehl (CRASSO; OTTO, *A.* 121, 181). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Krystallisirt dem Wasser in langen Nadeln, aus kalter Lösung in Säulen mit $1H_2O$.

Chlorid der Citrakonsäure $C_5H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus dem Anh PCl_5 (GERHARDT; CHIOZZA, *A.* 87, 294). — Siedet unter theilweiser Zersetzung Spec. Gew. = 1,4 bei 15°.

Anhydrid $C_5H_4O_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Citrakonsäure ode säure. — Siedep.: 213—214° (i. D.); 122° bei 43 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 15 Gew. = 1,241 bei 14°. Geht bei anhaltendem Kochen, zum Theil auch sch Destillation, in Xeronsäureanhydrid $C_8H_{10}O_3$ über (FITTIG, *A.* 188, 64). 2 $H_2O = C_8H_{10}O_3 + 2CO_2$.

Citrakonimid $C_5H_4O_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem citra Ammoniak auf 180° (GOTTLIEB, *A.* 77, 274). — Zähe Masse, unlöslich in kalt Löst sich in kochendem und scheidet sich beim Erkalten in allmählich er Tropfen aus. Geht beim Kochen mit Ammoniak in Citrakonaminsäure C_5H

Chlorcitrakonsäure $C_5H_5ClO_4$. *Bildung.* Chlorcitramalsäure C_5H_7Cl bei der trocknen Destillation in Wasser und Chlorcitrakonsäureanhydr LIEB, *J. pr.* [2] 8, 73). Ebenso verhält sich Citradichlorbrenzweinsäure (SWART 582). — Die freie Säure existirt nicht: beim Zerlegen ihrer Salze (des Baryum Schwefelsäure) wird sofort das Anhydrid in Freiheit gesetzt. — Durch Zink- säure wird die Säure in Brenzweinsäure übergeführt (G.).

$Ca.C_5H_3ClO_4$. Mikroskopische Warzen, wenig löslich in Wasser (S.). — Ba.C $3^1/_2H_2O$ (G.) + $4H_2O$ (S.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, noch weniger in W $Pb.C_5H_3ClO_4$. Amorphes, wenig lösliches Pulver. — $Ag_2.C_5H_3ClO_4$. Sehr kleine K kaltem Wasser schwer löslich. In der Wärme ziemlich beständig. — $Ag.C_5H_4ClO_4$. Kle

Anhydrid $C_5H_3ClO_3$. Blättchen. Schmelzp.: 98—100°. Siedet unzerset (S.). Sublimirt bei niederer Temperatur. Löst sich langsam in Wasser, in konsäure übergehend. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

itrakonsäure $C_5H_5BrO_4$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht en von Citrakonsäureanhydrid mit Brom auf 140° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 351); stillation von Citradibrombrenzweinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97); beim n Brenzweinsäure mit Brom und Wasser auf 120° (LAGERMARK, *Z.* 1870, 299; USEMARK, *A.* 206, 19); das Silbersalz der Bromcitrakonsäure entsteht beim von Ag_2O in eine kalte, verdünnte Lösung von Citradibrombrenzweinsäure *Bl.* 31, 252; 32, 388).

le Bromcitrakonsäure erhält man beim Lösen des Anhydrids in heifsem Wasceht schon beim Eindampfen im Wasserbade, und selbst beim Stehen über re, in Anhydrid über. Von Natriumamalgam wird sie in Brenzweinsäure über-. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung (F., K.).

LAGERMARCK. — $(NH_4)_2.C_5H_3BrO_4$. — $K_2.C_5H_3BrO_4$. Zerfliefsliche, krystallinische $a.C_5H_3BrO_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, daraus durch absoluten Alkohol eidet sich aus heifser, concentrirter Lösung in charakteristischen Krystallen mit (F., K.). — $Ba.C_5H_3BrO_4 + H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in n feinen Nadeln ab, die sich später zu Blättern zusammenlegen (F., K.). — $)_4$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt (L.; B.). Unlöslich in Wasser (L.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser CO_2 und Allylen $CH_3.C:CH$ (B.).

lrid $C_5H_3BrO_3$. Bromcitrakonsäure geht schon beim Abdampfen der wässig oder beim Stehen über Schwefelsäure in das Anhydrid über. (KEKULÉ). *lung.* Man erhitzt je 10 g Brenzweinsäure, 8 ccm Brom und 10 ccm Wasser 42 g auf 120° oder 9 Stunden lang auf 133—134°. Im letztern Falle ist die Ausr durch sekundäre Zersetzungsprodukte (CO_2 u. a.) (BOURGOIN, *Bl.* 28, 99).

Blätter (aus CS_2). Schmelzp.: 99—100°. (F., K.). Siedep.: 220° (L.). Spec. 35 bei 23° (gegen Wasser von 4°) (B.). Wenig löslich in kaltem Wasser, ht in heifsem, leicht in heifsem Schwefelkohlenstoff, wenig in $CHCl_3$, sehr lkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

und **Dyslyt.** *Bildung.* Aus Citrakonsäure und conc. Salpetersäure (BAUP, ?). — *Darstellung.* 10 g Citrakonsäure werden mit 15 g Salpetersäure (spec.) erwärmt, bis die Reaktion beginnt, nach deren Beendigung man mit Wasser fällt. iedene Oel wäscht man mit Wasser, bringt es durch Umrühren zum Erstarren irft es einer fraktionirten Krystallisation aus Alkohol. Zunächst krystallisirt SSETT, *Z.* 1871, 701).

: $C_4H_6N_4O_8$. Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 189°. Löslich bei 10° in Alkohol (von 88 %) und in 1500 Thln. Alkohol (von 97 %). In Wasser unlösmit alkoholischem Kali salpetrigsaures Salz.

$C_6H_6N_4O_7$. Krystallisirt aus Chloroform in grofsen Prismen. Schmelzp.: 99,5°. (?). Löslich bei 10° in 170 Thln. Alkohol (88 %) und in 10000 Thln. Wasser. alkoholischem Kali unter Bildung von salpetrigsaurem Salz und braunem zt.

consäure $CH_3.C\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CH.CO_2H\end{matrix}$ *Bildung.* Beim Kochen von Citrakonsäure nter Salpetersäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 268), conc. HJ (KEKULÉ), HCl (SWARTS).). — Beim Erhitzen einer conc. wässrigen Lösung von Itakon- oder Citraf 180—200° (SWARTS, *J.* 1873, 579). — Aus Citra- und Mesadibrombrenzweinodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, *Z.* 1868, 259). — *Darstellung.* Man n Gemenge von 2 Thln. Citrakonsäureanhydrid, 2 Thln. Wasser und 3 Thln. Salpeter-Gew. = 1,074 d. h. 1 Thl. conc. Säure und 4 Thle. Wasser) bis zum Beginn der g rother Dämpfe. Die abgeschiedene Säure wird einmal aus Wasser umkrystallisirt 188, 73).

llisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Prismen. 100 Thle. Wasser en 2,7 Thle. und bei Siedehitze 117,9 Thle. Mesakonsäure (PEBAL, *A.* 78, 130). 38 Thln. Wasser von 14° und in 29 Thln. bei 22° (BAUP, *A.* 81, 97). 100 Thle. von 90 %) lösen bei 17° 30,6 Thle. und bei Siedehitze 95,7 Thle. Säure L Säure löst sich in 2,6 Thln. Weingeist (von 88 %) bei 22° (B.). Schmelzp.: TS). Sublimirt unzersetzt. — Verbindet sich nicht mit Bromwasserstoff e, wohl aber beim Erhitzen auf 100—140° zu Citrabrombrenzweinsäure. ält sich Mesakonsäure gegen rauchende Salzsäure (FITTIG). Auch mit Brom ch Mesakonsäure, erst in der Wärme, zu Mesadibrombrenzweinsäure. — ssrige Mesakonsäure geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure. Dieselbe Säure eben Trichloraceton, beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von

33*

mesakonsaurem Natrium (MORAWSKI, *J.* 1874, 616; 1875, 543). — **Bei der E** von mesakonsaurem Kalium tritt gewöhnliches Allylen $CH_3.C:CH$ auf (AAI *pr.* [2] 7, 142). — Mesakonsäure färbt sich wenig mit Eisenchlorid. **Beim** entsteht ein gelatinöser, braungelber Niederschlag, der sich beim Erkalten löst. saures Ammoniak giebt einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich weder beim noch in überschüssigem Eisenchlorid löst (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 264).

Salze: PEBAL. — $NH_4.C_5H_5O_4$. Sehr kleine Prismen, löslich in 8 Thln. Wasse (BAUP). — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Sehr kleine Nadeln, löslich in 16,5 Thln. Wasser Unlöslich in Alkohol (B.). — $Ba.C_5H_4O_4 + 4H_2O$. Monokline Krystalle, ziemlich Wasser löslich; — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen oder Tafeln. — $Pb.C_5H_4O_4 + 1^1/_2H$ in der Kälte krystallinisch aus. Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Fällen in der ist das Salz harzartig und hält nur $1H_2O$; — $Pb(C_5H_5O_4)_2$ (bei 100°), kleine Nadeln. - mesakonsaures Blei. $2Pb.C_5H_4O_4 + Pb(OH).C_5H_5O_4 + PbO$. Durch Fällen von saurem Salz mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 182). — $Cu.C_5H_4O_4 + 2H_2O$ (B.). — A Käsiger Niederschlag; — $Ag.C_5H_5O_4$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heißem Wa

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_4O_4$. *Darstellung.* Aus Mesakonsäure, Alkohol und säure (PEBAL). — Siedep.: 220° bei 737 mm. Spec. Gew. = 1,043 bei 20°. Schw in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem.

4. **Crotakonsäure** $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* β-Chlor-α-Crotonsäure (S. mit Cyankalium in Cyancrotonsäure übergeführt und diese mit Salzsäure zerlegt (191, 74). $C_4H_4ClO_2.C_2H_5 + KCN + H_2O = C_4H_5(CN)O_2 + KCl + C_2H_5OH$ u $(CN)O_2 + 2H_2O = C_5H_6O_4 + NH_3$. — Die Säure bildet undeutliche, in Wasser, und Aether sehr leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 119°. Zerfällt über 130 und Crotonsäure. Verbindet sich mit HBr zu einer Säure $C_5H_7BrO_4$.

$NH_4.C_5H_5O_4$. — $K_2C_5H_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, u Alkohol; — $K.C_5H_5O_4 + 2H_2O$. — $Pb.C_5H_4O_4$. Pulver, unlöslich in Wasser. — A Flockiger Niederschlag.

Methylester $(CH_3)_2.C_5H_4O_4$. Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Flüssig, nich Spec. Gew. = 1,14 bei 15°.

5. **Säure** $C_5H_4Cl_2O_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Mutterlauge von der D der Trichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$ mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 1 Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und schüttelt mit Aether aus.

Prismatische Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Zerfließt i und Aether. Reducirt Silber- und Kupfersalze, kann aber mit Alkalien ohne Z erhitzt werden. Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt.

$Ca(C_5H_3Cl_2O_4)_2$. Mikroskopische Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. — Ba. $+ H_2O$. Blättchen. Wird beim Neutralisiren der Säure mit Aetzbaryt erhalten. man die Säure mit $BaCO_3$, so entsteht $Ba(C_5H_3Cl_2O_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln.

3. Säuren $C_6H_8O_4$.

1. **Hydromukonsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlormuk $C_6H_4Cl_2O_4$ mit Natriumamalgam (BODE, *A.* 132, 98). — Lange Säulen. Schmel Löslich in 110 Thln. Wasser von 16°, leicht in heißem und in Weingeist, sc Aether. Wird von Natriumamalgam in Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ übergeführt (Li *A.* 165, 263). — Bringt man (1 Mol.) Brom in eine heiße wässrige Lösung vo mukonsäure, so entstehen Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ und Dibror säure $C_6H_8Br_2O_4$. Lässt man überschüssiges Brom einwirken, so wird T adipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$ erhalten und beim Erhitzen von Hydromukonsäure m Brom im Rohr auf 100° Tetrabromadipinsäure $C_6H_6Br_4O_4$. Bei der E von (1 Mol.) Brom auf eine warme Lösung von Hydromukonsäure in Eisessi Isodibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$ (LIMPRICHT). — Die Salze der Hydromuko meist lösliche, amorphe oder undeutlich krystallisirende Verbindungen. — $Zn.C_6H_6O_4$. ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Die Hydromukonsäure ätherificirt sich äußerst leicht schon beim Kochen mi

Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4 + H_2O$. *Bildung.* Aus Hydromu in heißer, wässriger Lösung, und (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 265). — Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Ze beim Abdampfen mit Wasser. Wird von Silberoxyd in Oxyhydromukonsäu übergeführt.

2. **Diakrylsäure** *Bildung.* Die paradipimalsauren Salze $Me'_2.C_6H_6$

bei 200—250° in **Diakrylate** $Me''_2.C_6H_6O_4$ über. Letztere nehmen an feuchter Luft gierig Wasser auf und gehen wieder in Paradipimalate über (WISLICENUS, *A.* 293).

$Na_2.C_6H_8O_4$. Amorph, sehr zerfließlich. — $Ca.C_6H_8O_4$. Lässt sich auch durch Erhitzen von diakrylsaurem Calcium $Ca(C_3H_5O_3)_2$ auf 220° darstellen. — $Ba.C_6H_6O_4$. —

3. Tetrylendicarbonsäure (**Homoitakonsäure**) $C_6H_8O_4 = CO_2H.\dot{C}H.\dot{C}H_2$ / $CH_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht in sehr kleiner Menge, neben viel α-Aethylmilchsäure und Aethylmilchsäure-Ester, bei der Einwirkung von trocknem Natriumalkoholat auf Chlorpropionsäure-Ester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *Ж.* 12, 449). $2C_3H_4ClO_2.C_2H_5 - 2HCl = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$.

Die freie Säure wird durch Kochen des Aethylesters mit rauchender Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 170—171°. Sublimirt in langen Nadeln. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Nimmt direkt kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom werden CO_2 und HBr gebildet. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Bildet kein Anhydrid; zersetzt sich bei der Destillation. Verbindet sich nicht mit HBr oder HJ. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—160° entstehen jodfreie Säuren. — Die Salze krystallisiren meist schwer.

Das **Natriumsalz** ist ein Syrup. — $Pb.C_6H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$. Krystallrinden; einmal ausgeschieden löst sich das Salz sehr schwer in Wasser. — $Ag_2\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Methylester $(CH_3)_2.C_6H_6O_4$. Siedep.: 220°.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_6O_4$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 230°.

4. Allylmalonsäure $CH(C_3H_5)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Natriummalonsäureester $CH(Na)(CO_2C_2H_5)_2$ und Jodallyl (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 168). — Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heißem Benzol. Schmelzp.: 103°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Allylessigsäure $C_5H_8O_2$. — Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

$Ca.C_6H_6O_4$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. — $Ag_2\bar{A}$. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 60° und zersetzt sich bei 100° vollständig.

Aethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 219—221°. Spec. Gew. = 1,017 bei 16° (gegen Wasser von 15°).

Säuren $C_8H_{12}O_4$.

1. Xeronsäure $CH_2.C(CH_3).CO_2H$ / $\dot{C}H_2.\dot{C}(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Xeronsäureanhydrid entsteht beim anhaltenden Kochen von Citrakonsäureanhydrid, daher auch schon bei der Destillation der Citronensäure (FITTIG, *A.* 188, 59). Das rohe Anhydrid wird mit Wasserdampf übergeführt und das Destillat mit Wasser und $CaCO_3$ gelinde digerirt. Man filtrirt und erhitzt zum Sieden wobei xeronsaures Calcium niederfällt.

Die freie Säure scheint nicht zu existiren; aus den Salzen wird durch Mineralsäuren das **Anhydrid** in Freiheit gesetzt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf die Säure. Mit Brom verbindet sie sich nicht.

$Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$ (Charakteristisches Salz). Neutrales xeronsaures Ammoniak giebt mit Chlorcalcium erst beim Kochen einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Salz löst sich beim Erkalten kaum auf. Bei 130—140° entweicht nur ${}^1/_2H_2O$. — $Ba.C_8H_{10}O_4 + {}^1/_2H_2O$. Dem Calciumsalze ähnlich. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. Flüssig. Siedep.: 242° (i. D.). Erstarrt nicht bei −18°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwerer als Wasser. Löst sich wenig in kaltem Wasser, mehr in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Hexahydrophtalsäure *Bildung.* Beim Erhitzen von Dihydrophtalsäure $C_8H_8O_4$ mit Jodwasserstoffsäure auf 240—250° (MIZERSKI, *B.* 4, 558); beim Behandeln von Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ mit HJ oder mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 166, 350). — Kleine Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 203—205° (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. — Giebt mit Baryumacetat nur beim Erwärmen einen krystallinischen Niederschlag.

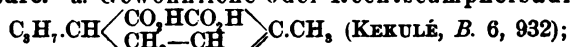
$Pb.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Bleiacetat erzeugt in einer kalten, wässrigen Lösung der Säure einen flockigen, bei Siedehitze, einen aus Blättchen bestehenden und in Essigsäure löslichen Niederschlag.

3. **Säure** $C_8H_{12}O_4$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, in kleiner Menge Einwirkung von trocknem Natriumalkoholat auf α-Brombuttersäure-Ester (MARK KRESTOWNIKOW. Ж. 12, 460). — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{10}O_4$. Siedep.: 250—253°.

5. **Säuren** $C_{10}H_{16}O_4$.

Camphersäure. a. Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure:


(KEKULÉ, *B.* 6, 932);


(KACHLER, *A.* 169, 192). C_6H_8 ...

(Tetrahydroäthylbenzoldicarbonsäure) (WREDEN, *B.* 10, 714). *Bildu* anhaltendem Kochen von Campher $C_{10}H_{16}O$ oder Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (I *A.* 162, 262) mit conc. Salpetersäure. — *Darstellung.* Man erhitzt 150 g Ca Stunden lang) im Wasserbade mit 2 Litern Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,27 (2 liche Säure und 1 Vol. Wasser) in einem Kolben (von 8 Pfund Inhalt), an den ein vermittelst Gypsbrei angefügt ist. Sind die Dämpfe im Glasrohr nur noch schwach concentrirt man den Kolbeninhalt, bindet die ausgeschiedene Säure an Natron, z Salz mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (WREDEN, *A.* 163, 323). 48—53% vom angewandten Campher.

Blättchen oder Säulen; monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 640). S 175—178° (FITTIG, TOLLENS, *A.* 129, 372); 187° (cor.) (RIBAN); 178° (cor. 180,7°) (I *A.* 197, 92). Spec. Gew. = 1,193 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Molekulares Dre mögen = + 38,87° (BOUCHARDAT, *A.* 72, 168). — Zerfällt bei Erhitzen in Anhy Wasser. — Bei der Elektrolyse von camphersaurem Kalium entweicht am + Po oxyd mit wenig Kohlensäure und Sauerstoff, am — Pol Wasserstoff (BOURGOI 570). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° geht Camphersäure in Meso säure über. Bei 280° entsteht eine neue Säure, wahrscheinlich Paracamphersäu FLEISCH, *J.* 1873, 631). — Erhitzt man Camphersäure mit rauchender Salzsäure so entstehen die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16}, neben CO und CO_2. C $C_8H_{16} + 2CO_2$; $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14} + H_2O + CO_2 + CO$ (WREDEN, *A.* 187, 169 12stündigem Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm destillirter Jodw säure auf 200° entsteht Tetrahydroisoxylol C_8H_{14} (Siedep.: 119°). Wendet je 4 g Camphersäure 8 ccm Jodwasserstoff (spec. Gew. = 1,7) an, so entsteh hydroisoxylol C_8H_{16} (Siedep.: 117—120°); ebenso mit bei 0° gesättigter Sä Erhitzen auf 130° (WREDEN, *A.* 187, 156). — Beim Erhitzen mit syrupdicker säure auf 195—200° entstehen: CO, C_8H_{14} (Siedep.: 119°) und ein bei 250° sied (spec. Gew. = 0,889 bei 21°) (GILLE, *Gm.* VII [1], 411). — Bei der Destill Camphersäure oder campheraminsaurem Ammoniak mit Chlorzink wird Tetrahyd C_8H_{14}, bei der Destillation des Ammoniaksalzes mit Phosphorsäure Campl $C_{20}H_{32}$, neben wenig Tetrahydroisoxylol, gebildet (BALLO, *A.* 197, 322). — Beim von Camphersäure mit conc. Schwefelsäure entstehen CO und Sulfocampl $C_9H_{10}SO_6$. — Durch anhaltendes Kochen mit conc. Salpetersäure geht Cam in Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ über. — Beim Erhitzen von Camphersäure oder hydrid mit Brom, im Rohr, entstehen zunächst Additionsprodukte und bei wei hitzen Bromcamphersäure, resp. deren Anhydrid (WREDEN, *A.* 163, 330). — amalgam ist ohne Wirkung auf Camphersäure (MEYER, *B.* 3, 118). — Beim mit Kali entstehen Buttersäure, Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ und eine Säure $C_{10}H_{18}O_5$ (H GRABOWSKY, *A.* 145, 205). Destillirt man Camphersäure mit Natronkalk be Temperatur, so entsteht Camphersäureanhydrid, in höherer Temperatur tritt S CO_2 und Phoron $C_9H_{14}O$ ein (MEYER, *B.* 3, 117). Camphersaurer Kalk zerf Destilliren in $CaCO_3$ und Phoron (GERHARDT, LIÈS, *A.* 72, 293). Camphers zerfällt bei der Destillation in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid, neben Phoron (BOUCSEIN, *J.* 1855, 470). — Camphersaures Kupfer spaltet sich b Camphersäureanhydrid, Wasser und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedep.: 105°) (M *J.* 1866, 410). $Cu.C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{14} + 2CO_2 + Cu$.

Löslichkeit der Camphersäure. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 0 Säure (BOURGOIN, *J.* 1868, 571). Löslich in 10—12 Thln. kochendem Wasser (l BUCHHOLZ, KOSEGARTEN). Löslich in 0,89 Thln. Weingeist bei 12,5° und in bei 62,5° (BRANDES, *Berz. J.* 4, 193). — Unlöslich in CS_2.

Salze: BRANDES; KEMPER *J.* 1862, 270; 1864, 402. — $(NH_4)_2.C_{10}H_{14}O_4$ $C_{10}H_{15}O_4 + 3H_2O$ (?) (MALAGUTI). — Aethylaminsalz $(NH_3.C_2H_5)_2.C_{10}H_{14}O_4$. Kle

KAMENSKI, *B.* 13, 520). — $Li_2.C_{10}H_{14}O_4$. Pulver, löslich in 1 Thl. Wasser (K.). $I_{14}O_4$. Undeutliche, zerfliefsliche Krystalle. — $K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Zerfliefslich. — $Mg.C_{10}H_{14}O_4$ Dünne Tafeln, löslich in 2,5 Thln. Wasser von 20°. Krystallisirt auch mit $12H_2O$ $3^1/_2H_2O$ (K.). — $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2H_2O$, löslich in 12—15 Thln. Wasser (K.); $H_{15}O_4)_2$ krystallisirt wasserfrei in grofsen Säulen und mit $7H_2O$ in Krusten: — $_4)_2 + 2Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 8H_2O$ (K.). — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln, löslich in 1 Thl. $Ba.(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2H_2O$. Säulen, löslich in 50 Thln. siedendem und in 120 Thln. ser (K.). — $Zn.C_{10}H_{14}O_4$. Schwerlösliches Pulver (K.). — $Pb.C_{10}H_{14}O_4$. Unlöslicher g. — $Cu.C_{10}H_{14}O_4$. Hellgrüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — Ag_2.

ylcamphersäure $CH_3.H.C_{10}H_{14}O_4$. *Darstellung.* Man destillirt 2 Thle. Campher- 4 Thln. Holzgeist und 1 Thl. conc. Schwefelsäure, giefst das Destillat zurück und die Destillation ebenso noch zweimal. Dann vermischt man den Retortenrückstand und lässt das ausgefällte und gewaschene Oel stehen, bis es krystallinisch geworden *l. ch.* [3] 38, 483).

bische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Zersetzt sich bei der Destillation ung von Camphersäureanhydrid. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$. Drehungsvermögen = 51,4°. Die Säure giebt mit Blei- oder at Niederschläge.

rlester $(C_2H_5)_2.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Aethyl- ire (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 64, 152). Man löst das Destillat in Alkohol, lässt hersäureanhydrid auskrystallisiren und fällt die Mutterlauge mit Wasser. — Siedep.: 285—287°. Spec. Gew. = 1,029 bei 16°. Unlöslich in Wasser. Wird cetyl nicht angegriffen (MEYER, *B.* 3, 118).

oräthylester $(C_2H_3Cl_2)_2.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in ureester (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 70, 360). — Oelig. Spec. Gew. = 1,386 bei llt mit alkoholischem Kali in Essigsäure, Camphersäure und Alkohol.

rlcamphersäure $C_2H_5.H.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung* wie Methylcamphersäure (MALA- *ch.* [2] 44, 151). — Syrup. Spec. Gew. = 1,095 bei 20,5°. Wenig löslich in Alkohol r. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei lation in neutralen Ester und Camphersäureanhydrid. $2C_2H_5.H.C_{10}H_{14}O_4 =$ $H_{14}O_4 + C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$.

$I_2.C_{10}H_{14}O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

hersäurechlorid $C_{10}H_{14}O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus Camphersäure (2 Mol.) PCl_5 R, *A.* 120. 252). — Gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, wird bei 200° tzt. Zersetzt sich langsam mit kaltem Wasser.

hersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Camphersäure; hersäure und (1 Mol.) PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 294). Beim Lösen hersäure in viel conc. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (WALTER). — *g.* Man kocht Camphersäure mit Chloracetyl (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1881).

, rhombische (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 86) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: Siedet oberhalb 270° unzersetzt. Spec. Gew. = 1,194 bei 20,5°. Sehr wenig Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Geht beim Kochen r langsam in Camphersäure über. Bildet mit Ammoniak campheraminsaures . $[\alpha]_D = -7°7'$ (in C_6H_6 gelöst) (MONTGOLFIER).

horylsuperoxyd $C_{10}H_{14}O_4$ (?). *Bildung.* Aus Camphersäureanhydrid und eroxyd (BRODIE, *A.* 129, 284). — Nur in Lösung bekannt. Bleicht Indigo. mit Salzsäure Chlor, entfärbt nicht Uebermangansäure. Zerfällt beim Kochen ff und Camphersäure.

hersäureamid $C_{10}H_4O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Ammoniak- SSIER, *A.* 120, 253). — Zähe Masse; erstarrt nach einigen Wochen zu einer krystallinischem Bruche. Löslich in Aether und Alkohol. — Bildet sich auch iten von NH_3 in eine Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Alkohol (?)

heraminsäure $NH_2.C_{10}H_{14}O_2.OH$. *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas in de Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Alkohol. Beim Erkalten krystalli- raminsaures Ammoniak, das man mit Salzsäure zerlegt (LAURENT, *A.* 60, 326).

rinklige Prismen, ziemlich löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, Weingeist. — Das Ammoniaksalz giebt bei der Destillation Campherimid H. Erhitzt man es aber mit trocknem Chlorzink, so entsteht Tetrahydroiso- , und etwas Camphoterben $C_{20}H_{32}$ (BALLO).

$NH_4.C_{10}H_{16}NO_3 + H_2O$. Schmilzt bei 100°. — $Pb(C_{10}H_{16}NO_3)_2$. Das Ammoniaksalz in wässriger Lösung nicht von Bleizucker gefällt. Aus conc. alkoholischen Lösungen Körper scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln ab. — $Ag.C_{10}H_{16}NO_3$. *Darstellun* beim Bleisalz. — Nadeln.

Campherimid $C_{10}H_{14}O_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von campheraminsa Ammoniak auf 150—160° (LAURENT). — Blättchen oder sechsseitige Tafeln (aus Alk Siedet unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmilzt im zugeschmolz Rohre bei 180° (BALLO, *A.* 197, 332).

Camphersäure-Aethylimid $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Bei trocknen Destillation von camphersaurem Aethylamin und beim Behandeln dieses S mit PCl_5 (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 164). — Krystalle (aus Alkohol). Schm 49—50°; Siedep.: 275—276°.

Champheräthylimid - Aethylimidin $C_{14}H_{24}N_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\C(N.C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle N(C$ *Bildung.* Beim Behandeln von camphersaurem Aethylamin mit 4 Mol. PCl_5 (WAL KAMENSKI, *B.* 13, 520). — Durch Ueberleiten von Aethylamin über Campheräthyli Chlorid (durch Vermischen gleicher Moleküle Campheräthylimid und PCl_5 bere $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\right\rangle N.C_2H_5 + NH_2.CH_5 = C_{14}H_{24}N_2O + 2HCl$. — Zur Reinigung wird die Base in Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt dann reine salzsaure Salz aus (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 162). — Flüssig. Siedep.: 285— Spec. Gew. = 1,01 bei 20°. Fast unlöslich in Wasser. Starke Base. Zerfällt beim hitzen mit Salzsäure auf 200° in Aethylamin und Camphersäure-Aethylimid; wird durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht verändert.

$C_{14}H_{24}N_2O.HCl$. Zerfließlich, krystallinisch. — $(C_{14}H_{24}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Spiessige Pr (aus verdünntem Alkohol). — $C_{14}H_{24}N_2O.HJ$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadel

Aethylderivat $C_{14}H_{24}N_2O.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $C_{14}H_{24}N_2O$ und C_2H_5J bei (W., K.). — Das Jodid ist schwer löslich in Aether und schmilzt unter Zersetzung 244—245°.

Camphersäurenitril $C_{10}H_{14}N_2 = C_8H_{14}(CN)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner M neben den Kohlenwasserstoffen C_8H_{14} und $C_{20}H_{32}$, bei der Destillation von campher saurem Ammoniak mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 334). — Krystallinisch. Sublimirt vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$. *Bildung.* Camphersäure und ih hydrid verbinden sich beim Erhitzen, im Rohr, mit Brom zu Additionsprodukten $C_{10}H_{16}($ resp. $C_{10}H_{14}O_3Br_2$, die rubinrothe, lange Prismen bilden und an der Luft in Brom Camphersäure (oder deren Anhydrid) zerfallen. Erhitzt man längere Zeit, so wird Bromcamphersäureanhydrid gebildet (WREDEN, *A.* 163, 330). — *Darstellung.* Je geschmolzenen Camphersäureanhydrids werden mit 20—25 g Brom auf 130° erhitzt, b Masse homogen roth geworden ist, und dann bei 115° bis zur Farblosigkeit. Durch zeitw Oeffnen der Röhren wird der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen. Die Krystalle werde gepresst und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt.

Dicke, kurze, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in A Krystallisirt aus siedendem Alkohol (von 95%) unter theilweiser Zersetzung. Geht Kochen mit Wasser oder durch Natriumamalgam in Oxycamphersäureanhy $C_{10}H_{14}O_4$ über. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 150° entsteht Amidocamp säureanhydrid $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$. — PCl_5 ist ohne Wirkung.

Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}(OH)O_3$. *Bildung* Bei anhaltendem K von Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (WREDEN); aus Campholsäure und feuchten Broms bei 100° (KACHLER, *A.* 162, 264). — Nadeln. Schmelzp. 201°. Sub von 110° an. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Krystallisirt aus Wasser mit Mol. Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht. Verhält sich wie eine einba Säure. Giebt mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser Oxycamphersäureanhydrid rege Beim Destilliren des Calciumsalzes, beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 180 mit HJ auf 150° tritt Spaltung in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Si 119°) ein. $C_{10}H_{14}O_4 = 2CO_2 + C_8H_{14}$. Es ist derselbe Kohlenwasserstoff, der auc Camphersäure und HJ erhalten wird.

$Cd.(C_{10}H_{13}O_4)_2 + 3H_2O$. Prismen (W.).

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_{13}O_4$. *Bildung.* Aus Bromcamphersäureanhydrid und Al bei 150°; aus Oxycamphersäureanhydrid, Alkohol und Salzsäure (WREDEN). — I

amen. Schmelzp.: 63°. Beginnt unter 100° zu sublimiren. Leicht löslich in Alkohol, her u. s. w., wenig in siedendem Wasser. Zerfällt mit conc. Kalilauge in Alkohol l Oxycamphersäureanhydrid.

Amidocamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$. *Bildung.* Bromcamphersäure-ıydrid wird mit conc. Ammoniak so lange auf 150° erhitzt, bis in der Hitze alles gel ist. Das ausgeschiedene Amidoanhydrid wird aus Alkohol umkrystallisirt (WREDEN, 163, 339). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 208°. Sublimirt von 150° an. Schwer löslich kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Durch Salztrigsäureanhydrid geht es in Oxycamphersäureanhydrid über. Bleibt beim Erhitzen mit sser auf 150° unverändert. Geht beim Kochen mit 10procentiger Kalilauge in Amicamphersäure über und mit conc. Aetzkali in Oxycamphersäureanhydrid.

Amidocamphersäure $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidomphersäureanhydrid mit 10procentiger Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (WREDEN). Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 160°, dabei in Amidocamphersäure-hydrid übergehend. In kaltem Alkohol leichter löslich als das Anhydrid. Schwer löslich in Aether und kochendem Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 85°. Von salpetriger Säure, conc. Salz- oder Schwefelsäure wird die Säure in Oxycamphersäureanhydrid ergeführt.

$Ca(C_{10}H_{16}NO_4)_2 + 2H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ein Salz $Ca.C_{10}H_{15}NO_4$ nte nicht erhalten werden. — Das Kupfersalz bildet blaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln. he Lösung scheidet bei 60° Amidocamphersäureanhydrid aus.

Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Camphere mit conc. Schwefelsäure (WALTER, *A. ch.* [3] 9, 177). $C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = H_{16}SO_6 + CO + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst Camphersäureanhydrid in überschüssiger n. Schwefelsäure, erwärmt auf 65° und verdünnt mit Wasser, sobald die Entwickelung von) nachgelassen hat. Die saure (filtrirte) Flüssigkeit schüttelt man mit Aether aus, wodurch mphersäure und Mesocamphersäure entfernt werden. Dann wird durch Blei die Schwefelsäure gefällt, die Lösung durch H_2S entbleit und das Filtrat im Vacuum verdunstet KACHLER, 169, 179).

Sechsseitige, trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642) Prismen. Schmelzp.: 160—165°. r leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zweibasische Säure. Wird von Salpeterre (spec. Gew. = 1,25) zu $C_7H_{12}SO_7$ (Sulfopimelinsäure?) oxydirt. Verhalten: CHLER, l. c.

$(NH_4)_2.C_9H_{14}SO_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_{14}SO_6$. — $Ca.C_9H_{14}SO_6$. — $Ba.C_9H_{14}SO_6$. Gummi, sehr ht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Pb.C_9H_{14}SO_6$. Amorph, leicht löslich in Wasser; $Pb(C_9H_{15}SO_6)_2 + 4H_2O$. Rhombische (ZEPHAROVICH) Prismen (K.), löslich in Wasser. — $C_9H_{14}SO_6 + Ba.C_9H_{14}SO_6$. — $Ag_2.C_9H_{14}SO_6$. Krystallkrusten. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_9H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von sulfocamphersaurem Kalium (2 Thln.) Aetzkali (KACHLER). $C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + SO_2 + 2H_2O$. Man säuert die melze mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether und destillirt den ätherischen Auszug. nokline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem sser, wenig löslich in heißem. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Schmelzp.: 148°. Reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Reagirt nicht mit Acetyl. Verbindet sich direkt mit Brom (?).

b. Linkscamphersäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Campher (aus dem Oel der Matricaria Parthenium L.) mit Salpetersäure (CHAUTARD, *J.* 1863,). — Verhält sich ganz wie gewöhnliche Camphersäure, dreht nur eben so viel nach wie Letztere nach rechts.

c. Inaktive Camphersäure (Paracamphersäure) $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ (? WREDEN). *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Mengen Rechts- und Linkscamphersäure in conc. alkoholischer Lösung scheidet sich unter (bis zu 30° betragender) Temperaturerhöhung camphersäure ab. Dieselbe Säure entsteht beim Oxydiren von inaktivem (Lavendel-) Campher mit Salpetersäure (CHAUTARD, *A.* 127, 121). Krystallisirt schwierig. iger löslich als die isomeren Säuren. 100 Thle. Wasser lösen 1 Thl., 100 Thle. Alkohol 33 Thle. und 100 Thle. Aether 28 Thle. Säure. In Chloroform ist sie noch schwerer ch. Das Baryumsalz bildet prismatische, in 10 Thln. Wasser lösliche Nadeln.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_{10}H_{14}O_4$. Siedep.: 270—275°, spec. Gew. = 1,03 bei 15°. Beim Kochen desselben mit alkoholischem Kali entsteht eine neue inaktive Säure, die pulverig, unkrystallisirbar und fast ganz unlöslich ist.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 25 Thle., Thle. Aether lösen 4 Thle., 100 Thle. Alkohol 1,5 Thle. Anhydrid.

Eine inaktive (?) Camphersäure entsteht bei der Oxydation von inaktivem Campher (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 13, 1756). — Schmelzp.: 202° Das Anhydrid bei 223°.

d. **Mesocamphersäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von je 5 g Camphersäu 30 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,6) auf 150—160° oder bei 30stündigem I von je 5 g Camphersäure mit 20 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140° (WRE 163, 328); bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Camphersäure, neben camphersäure (KACHLER, *A.* 169, 179); bei der Einwirkung von Salpetersäure au pher, daher in kleiner Menge in der Mutterlauge von der Darstellung der Camph (KACHLER, *A.* 191, 146). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf 18 (neben Paracamphersäure?) (JUNGFLEISCH, *B.* 6, 680).

Krystallisirt undeutlich. Schmelzp.: 113°. Scheidet sich aus Alkohol und als Oel ab. In Wasser leichter löslich als gewöhnliche Camphersäure. Löst sich i Schwefelsäure, ohne in Anhydrid überzugehen. Beim Erwärmen entsteht aber liche Sulfocamphersäure. — Beim Erhitzen entsteht aus Mesocamphersäure gewöl Camphersäureanhydrid. — Bei anhaltendem Kochen mit ganz schwacher Salzsäu Mesocamphersäure völlig in eine Camphersäure über, die ganz mit der gewöhnliche einstimmt, aber inaktiv ist. — Das Calciumsalz enthält Krystallwasser und kry in Blättchen.

e. **Cholecamphersäure** (Choloïdansäure) $C_{10}H_{16}O_4$. *Bildung.* Bei der Ox von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit Salpetersäure (LATSCHINOW, *Ж.* 11, 312; *B.* 12, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Galle (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 24 Choloïdinsäure (REDTENBACHER, *A.* 57, 145) oder auf Cholansäure (TAPPEINER, 239). — *Darstellung.* Man erwärmt Cholsäure so lange mit kleinen Mengen Salpe (spec. Gew. = 1,37), als noch Einwirkung erfolgt, verdunstet die Lösung auf dem Wa und zieht den Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, mit NH_3 aus. Die ammonia Lösung versetzt man kochend mit überschüssigem Aetzbaryt, filtrirt und säuert das Fil NHO_3 an. Der Niederschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen und aus schwac kohol umkrystallisirt.

Scheidet sich aus der heifsen, wässrigen Lösung haarförmig aus. Gröfsere K lassen sich aus der Lösung in schwachem Weingeist (von 25—30%) erhalten. sich bei 270°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 6797 Thln. in 2771 Thln. absolutem Aether, in 301 Thln. Alkohol (von 28%), in 39,4 Thln. (44%), in 13,2 Thln. Alkohol (61%), in 8,4 Thln. Alkohol (78%), in 10,5 Thln. (99%). Bei Siedehitze löst sich 1 Thl. Säure in 554 Thln. Wasser und in 33 Tl kohol (von 28%). — Für die Lösung in absolutem Alkohol ist (bei 18°) $[\alpha]_D = +$ für die Lösung in Eisessig (bei 18°) $[\alpha]_D = + 57° 50'$ (LATSCHINOW, *B.* 13, 105 zersetzt löslich in conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure. Geht beim Erwärm Vitriolöl oder beim Erhitzen mit HCl auf 160° in Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$ über. beim Behandeln von cholecamphersaurem Blei mit C_2H_5J oder der freien Säure kohol und HCl entstehen nur Ester der Cholansäure. — Die Salze sind in unlöslich (LATSCHINOW).

$K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Amorph; — $K.C_{10}H_{15}O_4 + 2H_2O$ (?). Krystallisirbar. — $Ca.C_{10}H$ $2H_2O$ (?). Amorph, in kaltem Wasser sehr löslich. — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2(5?)H_2O$. In äusserst leicht löslich. Wird durch Alkohol krystallinisch gefällt. — $Pb.C_{10}H_{14}O_4 + 3H_2O$ pher, faseriger Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$. Faseriger Niederschlag.

6. **Oxycamphocarbonsäure** $C_{11}H_{18}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Cyanc mit conc. Kalilauge. $C_{10}H_{15}(CN)O + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_4 + NH_3$ (HALLER, *Bl.* 3 Kleine Warzen. Löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Carbonate.

Das Zinksalz ist in kaltem Wasser löslicher als in heifsem. — $Pb.C_{11}H_{16}O_4$. Pi Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

XXX. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. **Acetylendicarbonsäure** $C_4H_2O_4 + 2H_2O = \overset{C.CO_2H.}{\underset{C.CO_2H}{\vdots}}$ *Bildung.* Beim Be von Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäure mit (4 Mol.) alkoholischen Kalis (BANDR *B.* 10, 838). $C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_2O_4 + 2HBr$. Das ausgeschiedene Kaliumsalz w Schwefelsäure zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt.

ge Krystalle. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die Krystalle m an der Luft. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Bernsteinsäure über; verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromfumarsäure $C_4H_2Br_2O_4$ (BAND-, *B.* 12, 2212). Fängt bei 100° an sich zu zersetzen, bei 182° ist die Zersetzung tige. — Zweibasische Säure. Die Salze zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser, lie freie Säure. Die Zerlegung scheint nach der Gleichung zu erfolgen: $C_4H_2O_4$ $+ C_2H_2O_2$.

$.C_4O_4 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $KH.C_4O_4$. Kleine Krystalle. Schwer löslich in — $Zn.C_4O_4 + 1^1/_2H_2O(?)$. — $Pb.C_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. In Wasser völlig . — $Cu.C_4O_4 + 3H_2O$. Blaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich allmählich gewöhnlicher Temperatur (*B.* 12, 2212). — Das Silbersalz ist ein krystallinischer, ständiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure heftig zersetzt ei AgCN abscheidet.

säure $C_5H_4O_4 = \overset{O \cdot CO}{\dot{C}H : \dot{C}.CH_2.CO_2H}$ (?FITTIG, *A.* 188, 102). *Bildung.* Beim von Itadibrombrenzweinsäure mit (überschüssiger) Soda (KEKULÉ, *A. Spl.* $C_5H_6Br_2O_4 = C_5H_4O_4 + 2HBr$. Ebenso aus Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$ und WARTS, *J.* 1873, 584). — *Darstellung.* 29 Thle. Akonsäure, in möglichst concentrierter wässriger Lösung, werden mit $10^2/_3$ Thln. wasserfreier Soda neutralisirt und dann gewährend des Kochens giebt man noch $5^1/_3$ Thle. Soda allmählich hinzu, wobei der Neutralpunkt nicht zu überschreiten ist, indem sonst ölige Spaltungsprodukte auftreten. Beim en krystallisirt akonsaures Natrium, das man mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ht (MEILLY, *A.* 171, 158).

mbische Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus Aether (im Uhrglase) in charakten, langgezogenen Blättern (M.). Schmelzp.: 164°. Nicht sublimirbar. Löslich Thln. Wasser von 15° (S.). Verbindet sich nicht direkt mit Brom (LIEBERMANN, 182), wird aber von Zink oder Zinn in Itakonsäure übergeführt (S.). Verbindet HCl und HBr zu Chlor-, resp. Bromitakonsäure (S.). — Essigsäureanhydrid ist irkung. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Ameisensäure, Bernsteinnd Oxyitakonsäure $C_5H_6O_5$ (M.). $C_5H_4O_4 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_4H_6O_4$ und $+ H_2O = C_5H_6O_5$. — Einbasisch. Die Salze sind meist in Wasser leicht löie reagiren gröfstentheils sauer, ebenso der Methylester (M.). Das Baryumsalz $O_4)_2$ geht beim Behandeln mit Aetzbaryt in ein Salz $Ba.C_5H_4O_5$ (oxyitakonsaures ?) über (S.).

$C_5H_3O_4 + 3H_2O$. Dünne rhombische Tafeln. In Wasser leicht löslich (K.). — $Ba(C_5H_3O_4)_2$. sirt schwer. — $Zn(C_5H_3O_4)_2 + 8H_2O$. Grofse Krystalle. — $Cu(C_5H_3O_4)_2 + 4H_2O$. Lange, ue Prismen. — $Ag.C_5H_3O_4$. Kleine Schuppen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer n.

thylester $CH_3.C_5H_3O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (MAEILY). e, dünne Prismen. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, testen in Aether.

e **Säure** $C_5H_4O_4$ entsteht auch beim Behandeln von Bromcitrakonsäure mit Kali Kälte (BOURGOIN, *Bl.* 32, 388).

onsäure $C_6H_6O_4 = \begin{matrix} CH.CO \\ \ddot{C} \cdot O \\ \dot{C}_2H_4.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromsäure $C_6H_8Br_2O_4$ (Schmelzp.: 175—190° S. 498) mit Silberoxyd (LIMPRICHT, *A.* . $C_6H_8Br_2O_4 = C_6H_6O_4 + 2HBr$. — Grofse (monokline?) Krystalle. Schmelzp.: °. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und re $C_5H_8O_3$(?). Mukonsäure ist einbasisch. Ihr Silbersalz ist sehr unbeständig. $H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen, leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol

hlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Schleimsäure und PCl_5 Dichlormukonsäurechlorid, das man mit Wasser zerlegt (LIÈS, *A.* 100, 325). Die Reaktion erfolgt zwischen saurem zuckersaurem Kalium und PCl_5 (BELL, *B.* 12, 1272; MOTTE, *B.* 12, 1571). $C_6H_{10}O_8 + 6PCl_5 = C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 6POCl_3 + 8HCl$ $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4Cl_2O_4 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemenge von (1 Mol.) Schleimsäure und (6 Mol.) PCl_5. Bei 120° wird die Destillation hen und der Rückstand in Wasser gegossen, wodurch die meiste Dichlormukonsäure

gefällt wird. Das Filtrat neutralisirt man mit Kalk, dampft auf ein geringes Volum fällt mit Salzsäure (BODE, *A.* 132, 95).

Lange weiße Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100° (DE LA MOTTE). nicht bei 215°. Löslich in 19 Thln. kochendem Wasser, äußerst wenig in kalt löslich in Alkohol, weniger in Aether. Starke zweibasische Säure. Wird bei mit Kalk oder Baryt nicht verändert. Eisenchlorid fällt die Säure oder ihr A salz röthlich. Natriumamalgam führt die Säure in Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$ — Beim Erhitzen wird die meiste Dichloromukonsäure zersetzt, nur ein kleiner limirt unverändert bei 260°, ohne zu schmelzen (BELL). Brom wirkt erst bei ein und dann unter völliger Zersetzung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali bis 200° wird alles Chlor der Dichloromukonsäure als KCl gefällt. Zugleich wer säure und Essigsäure gebildet. $C_6H_4Cl_2O_4 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_2H_4O_2 + 2H$ RICHT, *A.* 165, 260).

Das Calcium- und Baryumsalz sind ziemlich leicht löslich. Ersteres krystall in Warzen, Letzteres in geraden rektangulären Tafeln. — Das Zinksalz ist ein mik nischer Niederschlag, löslich in 270 Thln. kaltem Wasser. — Saure Salze existiren nicht $Ag_2.C_6H_2Cl_2O_4$. unlöslicher Niederschlag (L.).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_2Cl_2O_4$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Alkohol (HAUS, *A.* 135, 251). — Säulen. Schmelzp.: 95—96° (BELL, *B.* 12, 1273).

Chlorid $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Das durch Abdestilliren vom Phosphor befreite Produkt der Einwirkung von (6 Mol.) PCl_5 auf (1 Mol.) Schleimsäure wird und die abgeschiedenen Krystalle aus CS_2 umkrystallisirt (WICHELHAUS). — Große die sich an feuchter Luft zersetzen. Beim Zusammenreiben des Chlorids mit fe moniumcarbonat entsteht ein unlösliches Pulver (Dichlormukonsäureamid?

4. Säuren $C_7H_8O_4$.

1. **Succinylpropionsäure** $\begin{matrix} CH_2.CO.CH.CO_2H \\ CH_2.CO.CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Der Aethylest Säure $C_2H_5.C_7H_7O_4$ entsteht beim Erwärmen von Succinylbernsteinsäuremono $C_2H_5.H.C_8H_8O_6$ auf 100° (HERMANN, *B.* 10, 109). — Oel, nicht unzersetzt flüchtig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen werden v chlorid rein violett gefärbt.

2. **Cyclopsäure.** *Vorkommen.* In den Blättern von Cyclopia Vogelii, ein surrogat (CHURCH, *Bl.* 15, 136). Die Säure wird durch Wasser ausgezogen. Pulver. Die Lösung in Soda fluorescirt.

3. **Pinitannsäure.** *Vorkommen.* In den Nadeln von Pinus sylvestris (K *J.* 1853, 575); in den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1 Röthlichgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird bei 1 und klebrig, zersetzt sich bei 130°. Die wässrige Lösung der Säure wird von Ei dunkelrothbraun gefärbt. Sie giebt mit Bleizucker einen, schon in wenig Essigsä löslichen, gelben Niederschlag. Sie fällt nicht Leimlösung. Ihre ammoniakalisch wird an der Luft rothbraun durch Sauerstoffabsorption. Beim Kochen mit wässr oder Schwefelsäure zerfällt sie in ein schwerlösliches rothes Produkt und eine artigen Körper.

5. Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$.

Bildung. Beim Destilliren von Hyd Isohydropyromellithsäure geht Tetrahydrophtalsäureanhydrid über. $C_{10}H_{10}O_8 = + H_2O + 2CO_2$ (BAEYER, *A.* 166, 346). — Große Blätter (aus Wasser). Schm Anhydridbildung bei 96—100°. Sehr leicht löslich in Wasser. Geht beim Behan Natriumamalgam, oder mit HJ, in Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$ über; mit B Wasser entsteht Brommalophtalsäure $C_8H_{11}BrO_5$. — Die freie Säure giebt mit oder Baryumacetat nur beim Kochen blättrig-krystallinische Niederschläge. — krystallisiren meist sehr schön.

$Ba.C_8H_8O_4 + H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_8O_4$ (bei 120°). Niederschlag, schwer löslich in Essigsäure.

Anhydrid $C_8H_8O_3$. Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Unlöslich i Wasser; löst sich in heißem, dabei in die Säure übergehend. Leicht löslich i

6. Diallylmalonsäure $C_9H_{12}O_4 = C(C_3H_5)_2(CO_2H)_2$.

Bildung. Der Aethylester durch Behandeln von Malonsäureester mit Natrium und Jodallyl (CONRAD, B *A.* 204, 171). — Lange Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 133°. Zerfällt beim

Diallylessigsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heißem as Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. — $Ag_2\bar{A}$. Krystallpulver. 100 Thle. 21° lösen 0,258 Thle. Salz.

lester $C_{13}H_{20}O_4 = C_9H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 0,996 bei Wasser von 15°).

äure $C_{16}H_{28}O_4$. *Vorkommen.* In den Epheublättern (DAVIES, *J.* 1878, ebt ein Nitroprodukt $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$.

XXXI. Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Kohlenstoffatom im Allgemeinen nur eine Hydroxylgruppe zu binden verginnt die Reihe der frei existirenden dreiatomigen Alkohole erst mit dem O_3. Von Alkoholen mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind nur ätherartige kannt.

des Alkohols $CH(OH)_3$.

meisensäuremethyläther $C_4H_{10}O_3 = CH(OCH_3)_3$. *Darstellung.* Aus Holzorm und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 117). — Flüssig. Siedep.: 101—102°. = 0,974 bei 23°.

meisensäureäthyläther $C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Be- Chloroform mit Natriumalkoholat (WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 346). $CHCl_3$ $O = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$. — *Darstellung.* Natriumalkoholat wird durch Er- 0° im Wasserstoffstrome von Alkohol befreit, dann mit wasserfreiem Aether über- langsam Chloroform zugegeben. Man erwärmt im Wasserbade, schüttelt und ver- lligem Erkalten, mit Wasser. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit $CaCl_2$ d rektificirt (STAPFF, *Z.* 1871, 186). — Man trägt allmählich 7 Thle. Natrium in von 12 Thln. $CHCl_3$, 14 Thln. absoluten Alkohol und etwas Aether ein (DEUTSCH, WICHELHAUS, LADENBURG, *A.* 152, 164).

Siedep.: 145—146°. Spec. Gew. = 0,8964. Bleibt bei —18° flüssig. In wenig löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid äure- und Essigester (SAWITSCH, *J.* 1860, 391). $CH(C_2H_5O)_3 + 3C_2H_4O_2 =$ $+ 2C_2H_5.C_2H_3O_2 + H_2O$. — Ebenso erhält man beim Erhitzen mit Borsäure- f 100°: ameisensaures Aethyl, diborsaures Aethyl und Aether (BASSETT, *J.* — Natriumalkoholat zerlegt den Aether in CO, Alkohol, Aether und Ameisen- ETT, *A.* 132, 54). $2CH(OC_2H_5)_3 + C_2H_5O.Na = CO + C_2H_5OH + 3(C_2H_5)_2O$. — Brom wirkt, schon in der Kälte, auf den Aether ein und erzeugt Brom- ensäure- und Kohlensäureester (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 164). $_3 + 2Br = 2C_2H_5Br + C_2H_5.CHO_2 + (C_2H_5)_2.CO_3 + C_2H_5.OH$.

meisensäurepropyläther $C_{10}H_{22}O_3 = CH(OC_3H_7)_3$. *Darstellung.* Aus Pro- $CHCl_3$ und Natrium. (DEUTSCH, *B.* 12, 117). — Siedep.: 196—198°. Spec. 9 bei 23°.

meisensäureisobutyläther $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_4H_9)_3$. *Darstellung.* Aus ol, Chloroform und Natrium (DEUTSCH). — Siedep.: 220—222°. Spec. Gew. = °.

meisensäureisoamyläther $C_{16}H_{34}O_3 = CH(OC_5H_{11})_3$. *Bildung.* Aus Chloro- atriumisoamylat (WILLIAMSON, KAY). — Siedet nicht unzersetzt bei 265— Gew. = 0,864 bei 23° (DEUTSCH).

ioameisensäureäther (Trisulfäthylmethan) $C_7H_{16}S_3 = CH(SC_2H_5)_3$. *Bil-* m Kochen einer wässrigen Lösung von Natriummercaptid mit Chloroform *B.* 10, 186; CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 176). — Hellgelbe Flüssigkeit von wider- lauchgeruch. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen überdestilliren. Zerfällt mit Salzsäure in Ameisensäure und Mercaptan. Wird von Salpetersäure zu säure oxydirt.

orm $CH(CN)_3$ s. S. 116.

des Alkohols $C_2H_3(OH)_3$.

ischer Essigäther (Aethenyltriäthyläther) $C_8H_{18}O_3 = CH_3.C(OC_2H_5)_3$.

Bildung. Aus Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$ (Siedep.: 72—75°) und **Natriumalkoholat b** 120°, neben $C_2H_2Cl(OC_2H_5)$ (GEUTHER, *Z.* 1871, 128). Isomer mit **Aethylglyl** (s. S. 417). Siedep.: 142°. Spec. Gew. = 0,94 bei 22°. **Zerfällt beim Erhit** Wasser **auf** 120—130° **in Alkohol und Essigsäure.**

Dichloräthenyltriäthyläther $CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* **Beim Erhit** Perchloräthylen C_2Cl_4 mit Natriumalkoholat auf 100—120°, neben **anderen Pı** (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 317). — Siedep.: 205°. Zerfällt, **wahrscheinlich, mit** in Alkohol und Dichloressigester und mit Natriumalkoholat in NaCl und glyoxylsäureester. (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 315).

Aethylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ s. S. 417.

2. **Aethenyltriacetat** $C_8H_{12}O_6 = C_2H_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Entsteht, nebe saurem Glykol, aus Aethylenjodür und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 100, 115). - über 250°.

3. Glycerin $C_3H_8O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. *Vorkommen.* **An Säu** Fettreihe gebunden in fast allen Fetten und fetten Oelen. — *Bildung.* **Bei der** gährung des Zuckers. (PASTEUR, *A.* 106, 338). Wein enthält **0,978—1,667°**, (REICHARDT, *Fr.* 17, 109). — Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ **setzt sich mit Silberacet** Bromsilber und Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. Letzteres wird von **Baryt in Baryı** und Glycerin zerlegt (WÜRTZ, *A.* 102, 339). Das benutzte **Tribromhydrin war** allyl und dieses selbst aus Glycerin dargestellt worden. Zu einer **totalen Synt** Glycerins gelangten FRIEDEL und SILVA (*Bl.* 20, 98), als sie aus **Propylenchlorid** Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ bereiteten und dieses durch Erhitzen mit **Wasser in** überführten. Das angewandte Propylen war aus Isopropylalkohol, **resp. Aceton** worden. — *Darstellung.* Man verseift (9 Thln.) Olivenöl mit (5 Thln.) Bleiglätte **u** Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und **dann im W** verdunstet. — Im Grofsen erhält man das Glycerin als Nebenprodukt **bei der Ste** fabrikation. Man verseift Talg mit Wasser und wenig (4%) Kalk (MILLY, *J.* 1855, papinischen Topf. Die wässrige Schicht wird abgelassen und mit **überhitztem Wa** destillirt. — Die Verseifung durch PbO ist bei einigen Fetten (Cacaobutter, Talg) **ei** ständige; durch alkoholisches Kali wird aber stets eine totale Verseifung **bewirkt.** *Fr.* 19, 291).

Anwendung. In der Medicin, Kosmetik, zur Darstellung von Nitroglycerin (I Füllen der Gasuhren u. s. w. Die Buchdruckerwalzen bestehen aus **einem Gem** Leim und Glycerin.

Dicker, stark süfs schmeckender Syrup. Erstarrt langsam in der Kälte **u** sehr zerfliefsliche, rhombische Krystalle (LANG, *J.* 1874, 338). Schmelzp.: 17° NINGER, *B.* 8, 643), 20° (NITSCHE, *J.* 1873, 323). Siedep.: 290° (cor.) (MENI *A.* 114, 167); Siedep.: 179,5° bei 12,5 mm; 210° bei 50 mm. (BOLAS, *Z.* 18 Glycerin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. — Auf 150° erhitztes Glyceri mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme. (GODEFFROY, *B.* 7, 1566); „ lampe" (SCHERING, *J.* 1875, 1152). — Transpiration (Durchgang unter Druc capillare Röhren) des Glycerins: GRAHAM, *A.* 123, 107. Destillirt in reinem unzersetzt. Enthält es Salze, so zerfällt es bei der Destillation zum Theil in Akrolei und Wasser (Darstellung von Akroleïn aus Glycerin und $KHSO_4$). **Die natürlich** geben bei der Destillation ebenfalls Akroleïn (Unterschied der fetten Oele **von den** ölen). — Bei der Destillation von 20 Thln. Glycerin mit 3 Thln. Chlorcalcium e Akroleïn, Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Phenol und Glycerinäther (C (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254; ZOTTA, *A.* 174, 87). — In viel **Wasser gelöstes** geht, mit Hefe in Berührung, nach einigen Monaten in Propionsäure über. (] BACHER, *A.* 57, 174). Reines Glycerin zeigt dies Verhalten nicht. (Roos, *B.* Mit Kreide und Käse liefert es wenig Alkohol und Buttersäure (BERTHELOT, *A* 50, 346). Bei der Gährung von wässrigem Glycerin mit Kreide (von SENS) **und** erhielt BECHAMP (*Z.* 1869, 664) Weingeist und höhere Homologe **desselben, E** Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure, CO_2, H, N. (Vgl. HOPPE, *H.* 3. Bei der Gährung (in höchstens 32procentiger) wässriger Lösung, mit **kohlensaure** durch einen Schizomyceten beobachtete FITZ (*B.* 9, 1348; 10, 276; 11, 42) **die** von Normalbutylalkohol, wenig Weingeist und Normalpropylalkohol (FITZ, *B.* 1 Capronsäure, wenig Buttersäure, Milchsäure, Essigsäure, CO_2 und H. In G anderer Spaltpilze wurden Weingeist und Buttersäure, neben **etwas Essigsäure u** oder gar keiner Bernsteinsäure, erhalten (*B.* 11, 1892). — Bei Gegenwart **freien Alk** Glycerin durch Ozon zu CO_2, Ameisensäure und Propionsäure **oxydirt (GORUP.**

urch Schwefelsäure angesäuertes Glycerin liefert bei der Elektrolyse Ameisensäure, ure, Oxalsäure Glycerinsäure, Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen , (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). Braunstein und Schwefelsäure oxydiren das zu CO_2 und Ameisensäure (PELOUZE). Mit Salpetersäure (und wahrscheinlich it Platinmohr) entstehen Oxalsäure und Glycerinsäure (SOKOLOW; DEBUS) und Ameisensäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure (HEINTZ, *A.* 152, 325) ussäure (PRZIBYTEK, *Ж.* 12, 214). — Beim Erhitzen mit festem Kali bildet sich rylsäure (REDTENBACHER) und zuletzt Ameisen- und Essigsäure (DUMAS, STAS, 158), sowie (Gährungs-) Milchsäure (HERTER, *B.* 11, 1167). — Chlor in wässriges geleitet bildet Glycerinsäure und ein in Aether lösliches, chlorhaltiges Produkt rETZ, HABERMANN, *A.* 155, 131). — Erhitzt man Glycerin mit (4 At.) Brom und Wasser auf 100°, so entsteht Glycerinsäure, neben CO_2 und Bromoform. Bleibt ser weg, so entstehen Dibromhydrin $C_3H_6Br_2O$, Bromessigsäure und daneben d Akroleïn (BARTH, *A.* 124, 341). — Glycerin und Chlorschwefel liefern wesentlich rhydrin $C_3H_6Cl_2O$ (CARIUS, *A.* 124, 222).

Säuren verbindet sich das Glycerin direkt. — Bei der Einwirkung von Jodwasser-rden Jodallyl, Propylen und bei überschüssigem HJ Isopropyljodid gebildet MEYER, *A.* 139, 211). — Jodphosphor (oder Jodaluminium (W. R. H. *Bl.* 30, 126) ycerin liefern Jodallyl und Propylen (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 44, 350). dieser Reaktion auch etwas Allylalkohol gebildet wird, so entsteht wahrscheinlich jodhydrin $OH.C_3H_5.J_2$, das in Allylalkohol und Jod zerfällt. Der Allylalkohol ann mit HJ Allyljodid (HENRY, *B.* 14, 403). — Beim Erhitzen von Glycerin mit ure auf 100° wird Letztere in CO_2 und Ameisensäure zerlegt (BERTHELOT, *A.* . Wird das Gemenge aber auf 195° (und schliefslich auf 250—260°) erhitzt, so sich der zunächst gebildete Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, CO_2 und (TOLLENS, *A.* 156, 130). — Beim Destilliren von Glycerin mit 2 Thln. Schwefel-m entweicht ein zwiebelartig riechendes Oel, das bei 58° siedet. Spec. Gew. = i 15°. Es giebt mit HgO eine Verbindung, die aus Alkohol in bei 35° schmelzen-deln krystallisirt (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1873, 323).

slichkeit des Glycerins. Glycerin mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser ohol. Es ist unlöslich in Aether und Chloroform. — Löslichkeit verschiedener Salze dicamente) in Glycerin: KLEVER, *Bl.* 18, 372. Löslichkeit von Seifen und Gyps rin: ASSELIN, *J.* 1873, 1063.

ecifisches Gewicht des Glycerins = 1,26 bei 15°, gegen Wasser von 4° LEJEW).

ew. (bei 12—14°) und Brechungsindices (bei 12,5—12,8°) des wässrigen Glycerins (LENZ, *Fr.* 19, 302).

Spec. Gew.	Brechungs-index.	Wasser-freies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungs-index.	Wasser-freies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungs-index.
1,2691	1,4758	65	1,1733	1,4231	30	1,0771	1,3719
1,2557	1,4686	60	1,1582	1,4140	25	1,0635	1,3652
1,2425	1,4613	55	1,1455	1,4079	20	1,0498	1,3595
1,2292	1,4540	50	1,1320	1,4007	15	1,0374	1,3520
1,2159	1,4467	45	1,1183	1,3935	10	1,0245	1,3454
1,2016	1,4395	40	1,1045	1,3860	5	1,0123	1,3392
1,1889	1,4321	35	1,0907	1,3785	1	1,0025	1,3342

chweis von Glycerin in Bier, Wein u. s. w. Man verdunstet diese Flüssig-ur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet denselben und giebt rückgebliebenen Wasser etwas Natron. Mit dieser Flüssigkeit wird Borax betupft n in die Flamme gebracht, welche sich nun bei Gegenwart von Glycerin grün Ammoniaksalze müssen zunächst entfernt werden (SENIER, LOWE, *J.* 1878, 1074).

antitative Bestimmung des Glycerins. Bei wässriger Glycerinlösung ge- Bestimmung des specifischen Gewichtes oder jene des Brechungsvermögens (ver-des ABBE'schen Refraktometers) Tabellen hierzu: LENZ. — Man behandelt die mit einem Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure, wäscht das Nitroglycerin mit Wasser, trocknet es im Wasserbade und wägt. 100 Thle. geben 190 Thle. Nitroglycerin CHAMPION, PELLET, *J.* 1873, 954). — Be-g in Wein: REICHARDT, *Fr.* 17, 109; NEUBAUER, BORGMANN, *Fr.* 17, 442.

Bestimmnng im Bier. 50 ccm Bier werden durch Erwärmen von CO_2 hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup verdampft und nach Zug 10 g grobgepulvertem Marmor zur völligen Trokne verdunstet. Der Rückstand wogen und dann ein aliquoter Theil desselben mit 20 ccm Alkohol (von 88—90° Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Das alkoholische Extrakt verse mit 25 ccm wasserfreiem Aether, filtrirt nach einer Stunde ab, wäscht den Rü mit wasserfreiem Alkohol-Aether (2:3), verdampft den Auszug, trocknet den Rü bei 100—110° und wägt ihn. Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erfäh die darin enthalten gewesene Menge Asche (CLAUSNITZER, *Fr.* 20, 80).

Verbindungen des Glycerins. Mit Basen. Glycerin löst Kali, Bleiox alkalische Erden. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wir Kohlensäure völlig gefällt (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. von Glycerin gelöst (PULS).

Natriumglycerinat $Na.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Man löst Natrium in absolutem und fügt Glycerin hinzu. Der Niederschlag besteht aus $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$ un äufserst zerfliefsliche Krystalle. Bei 100° entweicht der Krystallalkohol, und es bleibt die Natriumverbindung als ein Pulver, das begierig Wasser anzieht und mit in Natron und Glycerin zerfällt. Es zersetzt sich über 245°, ohne zu schmelzen, unter von Akroleïn (LETTS, *B.* 5, 159; vgl. PULS), Propylenglykol $C_3H_8O_2$ (BELOHOUBEK, *B.* 1 viel Holzgeist, Weingeist, Normalpropylalkohol, Hexylen u. s. w. (FERNBACH, *Bl.* :

$Pb.C_3H_6O_3$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer heifsen Lösung von 22 g B in 250 ccm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g KOH (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 22, 406). - Nadeln. — Wendet man Bleiessig anstatt Bleizucker an, so entstehen $Pb_3(C_3H_5($ $4Pb.C_3H_6O_3.PbO$ (M.). — $2Pb.C_3H_6O_3.Pb(NO_3) + OH.Pb.NO_3$. Wird durch Verset Bleinitratlösung mit Glycerin und NH_3 (oder PbO) erhalten (M.). — Krusten; beim Erhitzen.

Diglycerinnatriummanganit $Na_2.(C_3H_5O_3)_2.\overset{IV}{Mn}$. *Dartellung.* Man kocht (spec. Gew. = 1,26) mit (1,1 Thl.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,38) und giebt (4 Thl gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt MnO_2 kann man auch, aber weniger vortheilhaft, hypermanganat anwenden (SCHOTTLÄNDER, *A.* 155, 230). $2C_3H_8O_3 + 2NaOH +$ $MnNa_2C_6H_{10}O_6 + 4H_2O$. — Im feuchten Zustande lebhaft scharlachrothe, trock gelblichrothe Masse. Zersetzt sich lebhaft bei 160—170°. Löst sich in Wasser m rother Farbe, beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. U in Alkohol, Aether, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und mit intensiv blutrother Farbe.

$Sr.(C_3H_5O_3)_2.Mn$. *Bildung.* Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhyd Mangansuperoxydhydrat (SCHOTTLÄNDER). — Hellockergelbes Pulver aus mikrosk Krystallen bestehend.

Verbindungen mit Alkoholen. Glycerin verbindet sich nicht direkt mit Al Die salzsauren Aether des Glycerins setzen sich aber mit Natriumalkoholat um und Glycerinäther. Auch durch Behandeln von Glycerin mit Kali und Bromätl Glycerinäther dargestellt worden. — Eine Reihe offenbar isomerer Körper entstel direkte Addition von Alkoholen an Akroleïn.

Trimethylglycerinäther $C_6H_{14}O_3 = C_2H_4(OCH_3).CH(OCH_3)_2$ (?). *Bildung* Erhitzen von 1 Vol. Akroleïn, 3 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure auf 10(BERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9483 bei 0°. Giebt beim I mit Wasser auf 160° kein Glycerin, sondern etwas Akroleïn, ist also wohl das einer Methoxyl-Propionsäure.

Aethylglycerinäther $C_5H_{12}O_3 = C_2H_5.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin C und Natriumalkoholat bei 200° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Siedep.: 225—230°.

Diäthylglycerinäther $C_7H_{16}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OH).CH_2(OC_2H_5)$. *Bi* Aus Glycerin, Bromäthyl und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303); aus Dichl $C_3H_6Cl_2O$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 191°; spec. Gew (B.). — Giebt mit PCl_5 Chlordiäthylin $(C_2H_5)_2.C_3H_5O_2.Cl$ (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 1:

Triäthylglycerinäther (Triäthylin) $C_9H_{20}O_3 = (C_2H_5)_3.C_3H_5O_3$. *Bildun* Chlordiäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO) oder aus D Natrium und Jodäthyl. — Siedep.: 185°.

Aethoxyl-Propionsäureacetal (?) $C_9H_{20}O_3 = C_2H_4(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. *B* Aus Akroleïn, Alkohol und Essigsäure bei 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siede Spec. Gew. = 0,8955 bei 15°.

soamylglycerinäther $C_8H_{18}O_3 = C_5H_{11}.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Aus Isoamylglycid $C_5H_{11}.C_3H_5O_2$ und Wasser bei 200° (REBOUL, *J.* 1860, 464). — Siedep.: 260—262°. Gew. = 0,98 bei 20°.

Diisoamylglycerinäther $C_{13}H_{28}O_3 = (C_5H_{11})_2.C_3H_6O_3$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und Natriumisoamylalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 272—274°; Gew. = 0,907 bei 9°.

Aethylisoamylglycerinäther $C_{10}H_{22}O_3 = C_5H_{11}.C_2H_5.C_3H_6O_3$. *Bildung.* Aus Amylchlorhydrin $C_5H_{11}.C_3H_6O_2.Cl$ und Natriumalkoholat (REBOUL). — Siedep.: 238—240°. Gew. = 0,92.

Monoallylin $C_6H_{12}O_3 = C_3H_5.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und etwas Salzsäure. Entsteht nicht bei Anwendung reiner Oxalsäure (TOLLENS, ... 5. 140). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol. — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 240°. Spec. Gew. = 1,1160 bei 0°, = 1,1013 bei 25°. Löslich in 2—3 Vol. Wasser. Verbindet sich direkt mit Brom.

Triallylin $C_{12}H_{20}O_3 = (C_3H_5)_3.C_3H_5O_3$. *Bildung.* Aus Jodallyl, Glycerin und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361). — Siedep.: 232°.

Verbindungen mit Säuren. Die Verbindungen des Glycerins — und ebenso der vier- und sechsatomigen Alkohole — mit (organischen, einbasischen) Säuren entstehen nach denselben Gesetzen wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1814). Bei Anwendung von

	die Anfangsgeschwindigkeit	der Grenzwerth der Aetherifikation
1 Mol. Glycerin und 1 Mol. Essigsäure ist	51,85	70,08
1 „ „ „ 3 „ „ „	36,26	46,00
1 „ Erythrit und 1 „ „ „	53,60	65,73
1 „ „ „ 4 „ „ „	24,91	40,07
1 „ Mannit „ 1 „ „ „	-	62,53
1 „ „ „ 6 „ „ „	20,56	26,42

Das erste Molekül Essigsäure verbindet sich am schnellsten und meisten mit dem mehratomigen Alkohol, jedes folgende Molekül immer schwächer. Erhitzt man 1 Mol. Glycerin mit 1 Mol. (60 Thln.) Essigsäure, so verbinden sich vom ersten Molekül Essigsäure 42 Thle., vom zweiten Molekül 24,6 Thle. und vom dritten Molekül nur 16,2 Thle. Essigsäure mit dem Glycerin. Mit steigender Atomigkeit der Alkohole nehmen die Anfangsgeschwindigkeit und der Grenzwerth der Aetherifikation ab.

Monochlorhydrin $C_3H_7ClO_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *A.* 88, 311); aus Epichlorhydrin und Wasser (REBOUL, *A. Spl.* 1, 233) bei 120° (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 62). — *Darstellung.* Glycerin wird mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und 100 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Man destillirt das Produkt im Vacuum (bei 20 mm.) im Wasserbade, so lange noch saure Flüssigkeit übergeht und zuletzt über freiem Feuer. Man fängt das bei 130—170° Siedende gesondert auf und rektificirt es im Vacuum. Man darf nicht über freiem Feuer destilliren, bis alle Salzsäure entfernt ist, da sich sonst das Monochlorhydrin mit Salzsäure zu Polyglyceriden verbindet (HANRIOT). — Flüssig. Siedep.: 227° (BERTHELOT). Siedet nicht unzersetzt bei 213° (HANRIOT). Siedep.: 139° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1,338 bei 0°. In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Wird durch Natriumamalgam zu Propylenglykol reducirt (LOURENÇO, *A.* 120, 91). Verhalten gegen Silber: FRIEDEL, HENNINGER, *B.* 14, 179.

Aethylchlorhydrin $C_5H_{11}ClO_2 = CH_2(OC_2H_5).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und absol. Alkohol bei 180°; aus Aethylglycidäther $C_3H_5.C_2H_5O_2$ und Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 236). Aus Aethylallyläther und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 5, 450). — Siedep.: 183—185°. Spec. Gew. = 1,117 bei 11° (H.). ... Wird von Aetzkali in Aethylglycidäther $C_3H_5.C_2H_5O_2$ übergeführt.

Diäthylchlorhydrin $C_7H_{15}ClO_2 = CH_2(OC_2H_5).CHCl.CH_2(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diäthylin und PCl_5 (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237). — Siedep.: 184°. Spec. Gew. = ... Wird von Natriumalkoholat in Triäthylin $(C_2H_5)_3.C_3H_5O_3$ übergeführt. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von 1 Vol. Akrolein und 2 Vol. absolutem Alkohol scheidet sich eine schwere Oelschicht $C_7H_{15}ClO_2$ aus. Spec. Gew. = ... Giebt mit Natriumamalgam Triäthylglycerin (?) (ALSBERG, *J.* 1864, 495). Identisch mit Diäthylchlorhydrin (?).

Isoamylchlorhydrin $C_8H_{17}ClO_2 = CH_2(OC_5H_{11}).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Fuselöl bei 220°; durch Schütteln von Isoamylglycid...

Bestimmnng im Bier. 50 ccm Bier werden durch Erwärmen von CO_2 hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup verdampft und nach Zuga 10 g grobgepulvertem Marmor zur völligen Trokne verdunstet. Der Rückstand w wogen und dann ein aliquoter Theil desselben mit 20 ccm Alkohol (von 88—90°/ₒ Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Das alkoholische Extrakt verset mit 25 ccm wasserfreiem Aether, filtrirt nach einer Stunde ab, wäscht den Rüc mit wasserfreiem Alkohol-Aether (2:3), verdampft den Auszug, trocknet den Rüc bei 100—110° und wägt ihn. Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erfähr die darin enthalten gewesene Menge Asche (CLAUSNITZER, *Fr.* 20, 80).

Verbindungen des Glycerins. Mit Basen. Glycerin löst Kali, Bleioxy alkalische Erden. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wird Kohlensäure völlig gefällt (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. von Glycerin gelöst (PULS).

Natriumglycerinat $Na.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Man löst Natrium in absolutem A und fügt Glycerin hinzu. Der Niederschlag besteht aus $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$ und äufserst zerfliefsliche Krystalle. Bei 100° entweicht der Krystallalkohol, und es bleibt die Natriumverbindung als ein Pulver, das begierig Wasser anzieht und mit in Natron und Glycerin zerfällt. Es zersetzt sich über 245°, ohne zu schmelzen, unter B von Akroleïn (LETTS, *B.* 5, 159; vgl. PULS), Propylenglykol $C_3H_8O_2$ (BELOHOUBEK, *B.* 12 viel Holzgeist, Weingeist, Normalpropylalkohol, Hexylen u. s. w. (FERNBACH, *Bl.* 3

$Pb.C_3H_6O_3$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer heifsen Lösung von 22 g Ble in 250 ccm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g KOH (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 22, 406). — Nadeln. — Wendet man Bleiessig anstatt Bleizucker an, so entstehen $Pb_2(C_3H_5O_3$ $4Pb.C_3H_6O_3.PbO$ (M.). — $2Pb.C_3H_6O_3.Pb(NO_3) + OH.Pb.NO_3$. Wird durch Versetz Bleinitratlösung mit Glycerin und NH_3 (oder PbO) erhalten (M.). — Krusten; v beim Erhitzen.

Diglycerinnatriummanganit $Na_2.(C_3H_5O_3)_2.\overset{IV}{Mn}$. *Darstellung.* Man kocht ((spec. Gew. = 1,26) mit (1,1 Thl.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,38) und giebt (4 Thle. gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt MnO_2 kann man auch, aber weniger vortheilhaft, I hypermanganat anwenden (SCHOTTLÄNDER, *A.* 155, 230). $2C_3H_8O_3 + 2NaOH +$ M $MnNa_2C_6H_{10}O_6 + 4H_2O$. — Im feuchten Zustande lebhaft scharlachrothe, trocker gelblichrothe Masse. Zersetzt sich lebhaft bei 160—170°. Löst sich in Wasser mi rother Farbe, beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. U in Alkohol, Aether, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und G mit intensiv blutrother Farbe.

$Sr.(C_3H_5O_3)_2.Mn$. *Bildung.* Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhydr Mangansuperoxydhydrat (SCHOTTLÄNDER). — Hellockergelbes Pulver aus mikrosko Krystallen bestehend.

Verbindungen mit Alkoholen. Glycerin verbindet sich nicht direkt mit Alk Die salzsauren Aether des Glycerins setzen sich aber mit Natriumalkoholat um in und Glycerinäther. Auch durch Behandeln von Glycerin mit Kali und Bromäthy Glycerinäther dargestellt worden. — Eine Reihe offenbar isomerer Körper entsteht direkte Addition von Alkoholen an Akroleïn.

Trimethylglycerinäther $C_6H_{14}O_3 = C_2H_4(OCH_3).CH(OCH_3)_2$ (?). *Bildung.* Erhitzen von 1 Vol. Akroleïn, 3 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° BERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9483 bei 0°. Giebt beim E mit Wasser auf 160° kein Glycerin, sondern etwas Akroleïn, ist also wohl das A einer Methoxyl-Propionsäure.

Aethylglycerinäther $C_5H_{12}O_3 = C_2H_5.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin C_3I und Natriumalkoholat bei 200° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Siedep.: 225—230°.

Diäthylglycerinäther $C_7H_{16}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OH).CH_2(OC_2H_5)$. *Bil* Aus Glycerin, Bromäthyl und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303); aus Dichlor $C_3H_6Cl_2O$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 191°; spec. Gew. (B.). — Giebt mit PCl_5 Chlordiäthylin $(C_2H_5)_2.C_3H_5O_2.Cl$ (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 11

Triäthylglycerinäther (Triäthylin) $C_9H_{20}O_3 = (C_2H_5)_3.C_3H_5O_3$. *Bildung* Chlordiäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO) oder aus Di Natrium und Jodäthyl. — Siedep.: 185°.

Aethoxyl-Propionsäureacetal (?) $C_9H_{20}O_3 = C_2H_4(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. *Bi* Aus Akroleïn, Alkohol und Essigsäure bei 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep. Spec. Gew. = 0,8955 bei 15°.

Isoamylglycerinäther $C_8H_{18}O_3 = C_5H_{11}.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Aus Isoamylglycid-ier $C_5H_{11}.C_3H_5O_2$ und Wasser bei 200° (REBOUL, *J.* 1860, 464). — Siedep.: 260—262°. ec. Gew. = 0,98 bei 20°.

Diisoamylglycerinäther $C_{13}H_{28}O_3 = (C_5H_{11})_2.C_3H_6O_3$. *Bildung.* Aus Dichlor-drin und Natriumisoamylalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 272—274°; ec. Gew. = 0,907 bei 9°

Aethylisoamylglycerinäther $C_{10}H_{22}O_3 = C_5H_{11}.C_2H_5.C_3H_6O_3$. *Bildung.* Aus amylchlorhydrin $C_5H_{11}.C_3H_6O_2.Cl$ und Natriumalkoholat (REBOUL). — Siedep.: 238—240°. pec. Gew. = 0,92.

Monoallylin $C_6H_{12}O_3 = C_3H_5.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit alsäure und etwas Salzsäure. Entsteht nicht bei Anwendung reiner Oxalsäure (TOLLENS, . 156, 149). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol. — Siedet nicht ganz un-setzt bei 240°. Spec. Gew. = 1,1160 bei 0°, = 1,1013 bei 25°. Löslich in 2- 3 Vol. sser. Verbindet sich direkt mit Brom.

Triallylin $C_{12}H_{20}O_3 = (C_3H_5)_3.C_3H_5O_3$. *Bildung.* Aus Jodallyl, Glycerin und Kali RTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361). — Siedep.: 232°.

Verbindungen mit Säuren. Die Verbindungen des Glycerins — und ebenso der r- und sechsatomigen Alkohole — mit (organischen, einbasischen) Säuren entstehen nach selben Gesetzen wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1814). Anwendung von

	die Anfangsge-schwindigkeit	der Grenzwerth der Aetherifikation
1 Mol. Glycerin und 1 Mol. Essigsäure ist . . .	51,85	70,06
1 „ „ „ 3 „ „ „ . . .	36,26	46,00
1 „ Erythrit und 1 „ „ „ . . .	53,60	65,73
1 „ „ „ 4 „ „ „ . . .	24,91	40,07
1 „ Mannit „ 1 „ „ „ . . .	—	62,53
1 „ „ „ 6 „ „ „ . . .	20,56	26,42

Das erste Molekül Essigsäure verbindet sich am schnellsten und meisten mit dem mehr-igen Alkohol, jedes folgende Molekül immer schwächer. Erhitzt man 1 Mol. Glycerin 1 Mol. (60 Thln.) Essigsäure, so verbinden sich vom ersten Molekül Essigsäure hle., vom zweiten Molekül 24,6 Thle. und vom dritten Molekül nur 16,2 Thle. Essig-mit dem Glycerin. Mit steigender Atomigkeit der Alkohole nehmen die Anfangs-windigkeit und der Grenzwerth der Aetherifikation ab.

α-Monochlorhydrin $C_3H_7ClO_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen Glycerin mit Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *A.* 88, 311); aus Epichlorhydrin und er (REBOUL, *A. Spl.* 1, 233) bei 120° (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 62). *Darstellung.* rin wird mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und 100 Stunden lang im zuge-lossenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Man destillirt das Produkt im Vacuum (bei 20 mm), Wasserbade, so lange noch saure Flüssigkeit übergeht und zuletzt über freiem Feuer. fängt das bei 130—170° Siedende gesondert auf und rektificirt es im Vacuum. Man darf aber über freiem Feuer destilliren, bis alle Salzsäure entfernt ist, da sich sonst das Mono-hydrin mit Salzsäure zu Polyglyceriden verbindet (HANRIOT). — Flüssig. Siedep.: 227° RTHELOT). Siedet nicht unzersetzt bei 213° (HANRIOT). Siedep.: 139° bei 18 mm. Gew. = 1,338 bei 0°. In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. durch Natriumamalgam zu Propylenglykol reducirt (LOURENÇO, *A.* 120, 91). - lten gegen Silber: FRIEDEL, HENNINGER, *Bl.* 14, 179.

Aethylchlorhydrin $C_5H_{11}ClO_2 = CH_2(OC_2H_5).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus lorhydrin und absol. Alkohol bei 180°; aus Aethylglycidäther $C_2H_5.C_3H_5O$ und Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 236). Aus Aethylallyläther und unterchloriger e (HENRY, *B.* 5, 449). — Siedep.: 183—185°. Spec. Gew. = 1,117 bei 11° (H.). Siedep.: (R.). Wird von Aetzkali in Aethylglycidäther $C_2H_5.C_3H_5O$ übergeführt.

Diäthylchlorhydrin $C_7H_{15}ClO_2 = CH_2(OC_2H_5).CHCl.CH_2(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus ylin und PCl_5 (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237). Siedep.: 184°. Spec Gew. = bei 17°. Wird von Natriumalkoholat in Triäthylin $(C_2H_5)_3.C_3H_5O_3$ übergeführt. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von 1 Vol. Akrolein und 2 Vol. tem Alkohol scheidet sich eine schwere Oelschicht $C_7H_{15}ClO_2$ aus. Spec. Gew. = bei 10,5°. Giebt mit Natriumamalgam Triäthylglycerin (?) (ALSBERG, *J.* 1864, 495). ch mit Diäthylchlorhydrin (?).

Isoamylchlorhydrin $C_8H_{17}ClO_2 = CH_2(OC_5H_{11}).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus lorhydrin C_3H_5ClO und Fuselöl bei 220°; durch Schutteln von Isoamylglycidäther

$C_5H_{11}.C_3H_5O_2$ mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 234). — **Siedep.**: 235 Gew. = 1,0 bei 20°.

2. **β-Monochlorhydrin** $CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$. *Bildung.* **Entsteht** in Menge, neben α-Monochlorhydrin, beim Erhitzen von Glycerin mit **Salzsäure** a und wird von der α-Modifikation durch Fraktioniren im Vacuum **getrennt** (H *A. ch.* [5] 17, 73). — Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HANRIOT; vergl. I *B.* 5, 449). — Flüssig, Siedep.: 146° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1,328 bei 0°.

α-Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* **Aus Glyce** überschüssiger Salzsäure (BERTHELOT, *A.* 92, 302); aus Glycerin und **Chlorschwefel** (C $C_3H_8O_3 + 4SCl = C_3H_6Cl_2O + 2HCl + SO_2 + 3S$. — **Beim Schütteln von Epichlo** C_3H_5ClO mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225). — **Aus Chlorall** unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 3, 352). — *Darstellung.* In einen 2 Liter-Kol Steigerohr bringt man 800 g Glycerin (bei 195° siedend) und trägt allmählich 2 Kilo schwefel ein, während unter stetem Schütteln im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch 1 Stunde lang. Dann fügt man das 2- Vol. Aether hinzu, schüttelt, filtrirt und destillirt den Aether erst aus dem Wasserbad über freiem Feuer. Ausbeute 700 g $C_3H_6Cl_2O$ (CLAUS, *A.* 168, 43).

Siedep.: 176—177° (i. D.). Spec. Gew. = 1,396 bei 16° (WATT, *B.* 5, 258). in 9 Vol. Wasser bei 19° (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1211). Wird von **Natriumamalgam** in pylalkohol übergeführt (LOURENÇO; BUFF, *A. Spl.* 5, 250). — **Natrium entzieht** d und bildet Allylalkohol (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 173). — Wird vom **Chrom** misch zu Chloressigsäure oxydirt (CLAUS, *B.* 5, 354); bei heftiger **Einwirkung** aber symmetrisches Dichloraceton (MARKOWNIKOW; HOERMANN, *B.* 13, 1707). — phorsäureanhydrid erzeugt Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ (β-Epidichlorhydrin S. Bei der Einwirkung von Chlorameisenester und Natriumamalgam bildet sich β-] oxyisobuttersäureester $C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Brom **auf** 100° Dichlordibromaceton (S. 251) und dann Chlortribromaceton. **Festes Aetznatron** Dichlorhydrin in HCl und Epichlorhydrin C_3H_5ClO. Ein- oder **anderthalb** tiges alkoholisches Ammoniak erzeugt Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O$ und Glyci C_3H_7NO; mit 4procentigem Ammoniak entsteht Chlorhydrinimid $C_{12}H_{21}$ (CLAUS).

β-Dichlorhydrin (Allylalkoholchlorid) $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$. S. Aethyldichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OC_2H_5$ (s. S. 350).

Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$. Kann nicht aus Glycerin und Salzsäure erhalten Entsteht aus Dichlorhydrin und PCl_5 u. s. w. (s. S. 317).

α-Monobromhydrin $C_3H_7BrO_2$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3, neben Bromiden (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 304). — Siedet bei 180° bei 10 mm beim Erhitzen mit wässrigem Kali auf 100° in Glycerin über.

Diäthylbromhydrin $C_7H_{15}BrO_2 = CH_2(OC_2H_5).CHBr.CH_2(OC_2H_5)$. *Bildun* Diäthylin und PBr_5 (HENRY, *B.* 4, 704). — Siedep.: 195—205°; spec. Gew. = 1,258

α-Dibromhydrin $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr THELOT, LUCA, vergl. REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 32). — Aus Glycerin und Brom (*A.* 124, 349); aus Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_3$ und Brom (ZOTTA, *A.* 174, 96). — 219°; spec. Gew. = 2,11 bei 18° (B., L.), = 2,02 bei 18,5° (Z.). — Beim E von Ammoniakgas in Dibromhydrin entsteht die Base $C_6H_{12}BrNO_2$. Wird al Dibromhydrin in absol. Alkohol gelöst, so entsteht Glyceramin $C_3H_9NO_2$ (BERT

β-Dibromhydrin (Allylalkoholbromid) $CH_2Br.CHBr.CH_2(OH)$ S. 349.

Methyldibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methylallylä Brom (HENRY, *B.* 5, 455). — Siedep.: 185°. Zerfällt bei der Destillation über Natron in HBr und Methylbromallyläther $C_3H_4Br.CH_2OCH_3$.

Aethyldibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylal und Brom (MARKOWNIKOW *Z.* 1865, 554). Siedep.: 193—195°. (S. 350.).

Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ (s. S. 320).

Chlorbromhydrine C_3H_6ClBrO 1. $CH_2Br.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Au chlorhydrin und HBr oder aus Epibromhydrin und HCl. (REBOUL, *A. Spl.* 1. Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,740 bei 12°. Zerfällt mit conc. Kali in HBr und E hydrin. — Wird zu Chlorbromaceton oxydirt (HENRY, *B.* 7, 758).

2. $CH_2Cl.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Chlorallyl und unterbromiger Säure (I — Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,759 bei 11°. Wird von Salpetersäure zu propionsäure oxydirt.

Br.CHCl.CH_2(OH). *Bildung.* Aus Bromallyl und unterchloriger Säure (HENRY, — Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,7641 bei 9°. Giebt bei der Oxydation Chlor-nsäure (HENRY, *B.* 7,758). — Das durch Einwirkung von Brom auf Chlorjod-ylalkohol und Chlorjod) entstehende Chlorbromhydrin (*B.* 3, 600) muss mit H 2 oder 3 identisch sein.

lchlorbromhydrin $C_5H_{10}ClBrO = C_2H_5.C_3H_5O.ClBr$. *Bildung.* Aus Epichlor-Bromäthyl bei 200° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 238). — Siedep.: 186—188°.

drin $C_3H_7JO_2$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und KJ (REBOUL, *J.* 1860, 459). = 2,03 bei 13°.

ydrin $C_3H_6J_2O$. *Bildung.* Dichlorhydrin wird mit etwas mehr als 2 Mol. und einer zur völligen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbade er-rs, *A.* 168, 24). — Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 2,4 bei 15°. Erstarrt bei -20° krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig.

odhydrine C_3H_6ClJO. 1. $CH_2Cl.CHOH).CH_2J$ (?). *Bildung.* Aus Epijod-Salzsäure oder aus Epichlorhydrin und rauch. HJ (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225). 226°. Spec. Gew. = 2,06 bei 10°. Wird von conc. Kalilauge in HJ und Epi-gespalten. Unlöslich in Wasser.

ClJ.CH_2.OH. *Bildung.* Aus Allylalkohol und Chlorjod (HENRY, *B.* 3, 351).

lchlorjodhydrin $C_3H_5ClJ.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methylallyläther und SILVA, *B.* 8, 1469). — Siedep.: 195—196°.

odhydrin $CH_2Br.CH(OH).CH_2J$ (?). *Bildung.* Aus Epibromhydrin C_3H_5BrO REBOUL). — Nicht unzersetzt flüchtig.

rigsaures Glycerin (Trinitropropan?) $C_3H_5(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus Tri- und Silbernitrit (?) (BRACKEBUSCH, *B.* 6, 1290).

saures Glycerin.

nitrat $C_3H_5(NO_3)O_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von Glycerin mit verd. re (1 Thl. HNO_3, 3 Thle. H_2O) (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 118). — Flüssig. Sehr h in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Explodirt nicht durch

rat (Nitroglycerin) $C_3H_5(NO_3)_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Glycerin in wefelsäure (SOBRERO, *A.* 64, 398; WILLIAMSON, *A.* 92, 305). — *Darstellung.* 0 Thle. Glycerin in 3 Thln. Schwefelsäure (66° B.) und trägt die Lösung in ein Gemisch von 280 Thln. Salpetersäure (48° B) und 300 g Schwefelsäure (66°) ein. nden hebt man das Nitroglycerin ab, wäscht mit Wasser und Soda und trocknet elsäure oder bei 30—40° (BOUTMY, FAUCHER, *Bl.* 27, 383).

lbes Oel. Spec. Gew. = 1,60 bei 15° (de VRY, *J.* 1855, 626). Unlöslich in cht löslich in Aether. In warmem Alkohol ist es bedeutend löslicher als in rystallisirt bei —20° in langen Nadeln. Schmeckt zuckrig, brennend gewürz-g. Selbst der Dampf erzeugt heftige Kopfschmerzen. In reinem Zustande be-hlecht gewaschenes Nitroglycerin zersetzt sich freiwillig unter Bildung von Oxal-erinsäure, HNO_3 (MÜLLER, WARREN, *A.* 109, 122). Explodirt heftig durch Schlag (de VRY, *J.* 1855, 626) beim Erhitzen auf 257° (CHAMPION, *Z.* 1871, krystallisirte Nitroglycerin explodirt durch Schlag leichter als das flüssige. lkohol oder Holzgeist gelöstes Nitroglycerin explodirt nicht. In dünner Schicht brennt es nur schwer und unvollständig. Auf glühendem Eisen verdampft räusch. — Wird von Kali in Salpeter und Glycerin zerlegt (WILLIAMSON). an alkoholisches Kali an, so wird daneben Kaliumnitrit gebildet (HESS, *B.* 11, 192). Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) zerlegt das Nitroglycerin und Stickoxyd (MILLS, *J.* 1864, 494).

se des Nitroglycerins: ADOR, SAUER, *Fr.* 17, 153. *Bestimmung von erin in Dynamit.* Man übergießt 0,35 g der Substanz mit 5 ccm conc. re in einem besonderen Apparate, der sofort ganz mit Quecksilber angefüllt bildet sich Stickoxyd, das man den Volumen nach bestimmt (HEMPEL, *Fr.* as Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Schießbaumwolle u. s. w. *dung zur Darstellung von Sprengstoffen.* Dynamit ist mit Nitro-prägnirte Kieselguhr.

initrohydrin $C_3H_5ClN_2O_6 = CH_2(NO_3)CH(NO_3).CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Chlorhydrin in einem Gemisch gleicher Theile rauch. Salpetersäure und conc. re: durch Lösen von Epichlorhydrin in rauch. Salpetersäure bei 0° (HENRY,). — Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,5112 bei 9°.

Dichlornitrohydrine $C_3H_5Cl_2NO_3$. 1. $CH_2Cl.CH(NO_3).CH_2Cl$. *Bildung.* chlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY). — Siedet nicht unzersetzt bei 18 Spec. Gew. = 1,465 bei 10°.

2. $CH_2Cl.CHCl.CH_2NO_3$. *Bildung.* Aus Allylalkoholchlorid $CH_2Cl.CHCl.C$ und Salpetersäure. — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,3 bei 7°.

Chlorbromnitrohydrin $C_3H_5Cl.Br.(NO_3)$. *Bildung.* Durch Lösen von Bro hydrin in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703). — Spec. Gew. = 1,7904 bei

Glycerinschwefelsäure $C_3H_8SO_6 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SO_4H)$. *Bildun* Lösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Vitriolöl (PELOUZE, *A.* 19, 211). — Die frei ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim Concentriren in ihre Componente Salze sind leicht löslich in Wasser und sehr zersetzbar.

$Ca.(O_3H_7SO_6)_2$. Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalkwasser (PELOUZE, A.

Glycerindischwefelsäure $C_3H_8S_2O_9 = C_3H_5(OH)(HSO_4)_2$. *Bildung.* Entst Glycerintrischwefelsäure und Wasser in der Wärme (CLAESSON). — Die Säure u Salze verhalten sich ganz wie die entsprechenden Derivate der Glycerintrischwef

Glycerintrischwefelsäure $C_3H_8S_3O_{12} = C_3H_5(HSO_4)_3$. *Bildung.* Aus G und Schwefelsäurechlorid $SO_2(OH)Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 4). — Sehr kopische Krystalle. Mischt sich mit Wasser unter Erhitzung und Abscheidu freier Schwefelsäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser völlig in Glycerin und Sc säure. Die Salze sind amorph und werden aus der wässrigen Lösung durch öl- oder terpentinartig gefällt. — $Ba_3(C_3H_5S_3O_{12})_2$. *Darstellung.* Durch Sättigen d bei 0° mit $BaCO_3$. — Wird beim Behandeln mit absol. Alkohol pulvrig.

Chlorhydrinschwefelsäure $C_3H_7ClSO_5 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2(SO_4H)$ (?). *Bi* Aus Epichlorhydrin und Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). — Dickes Oel.

Nitrochlorhydrinschwefelsäure $C_3H_6NClSO_7 = CH_2Cl.CH(NO_3).CH_2(SC$ *Bildung.* Durch Lösen von Chlorhydrinschwefelsäure in rauchender Salpetersäu Epichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703). — Dicke, zähe, keit. Unlöslich in Wasser.

Glycerinsulfonsäure $C_3H_8SO_5 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SO_3H)$. *Bildun* der Oxydation von Thioglycerin $C_3H_8SO_2$ mit Salpetersäure (gleiche Volume S säure von 1,2 spec. Gew. und Wasser) (CARIUS, *A.* 124, 226). — Zerfliefsliches Beständig. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und krystallisiren schwer. Baryumsalz giebt mit 2 Mol. PCl_5 ein Chlorid, aus welchem Wasser Glycerinsulfonsäu nerirt. Wendet man auf (1/2 Mol.) des Baryumsalzes 4 Mol. PCl_5 an, so tritt S in Trichlorhydrin, $SOCl_2$ u. s. w. ein.

$K.C_3H_7SO_5$. — $Ba(C_3H_7SO_5)_2$. Kleine Nadeln. — $Pb(C_3H_7SO_5)_2$ (bei 120°). Krystallisi — $Pb_3(C_3H_5SO_5)_2$ Flockiger, rasch körnig werdender Niederschlag. Wird durch Fi Bleiessig erhalten.

Chlorhydrinsulfonsäure $C_3H_7ClSO_4 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2(SO_3H)$ (?). *B* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Epichlorhydrin und Natriumdisulfit auf 100° STÄDTER, *A.* 148, 126). — Syrup. Zieht begierig Feuchtigkeit an. Das Nat geht bei anhaltendem Kochen mit Natriumsulfit in glycerindisulfonsaures Natriu (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 94).

$Na.C_3H_6ClSO_4 + 2H_2O$. Grofse monokline Krystalle. Krystallisirt aus verdünntem in vier- und sechsseitigen, rhombischen Tafeln mit $1H_2O$. Nach PAZSCHKE krystallisirt mit $1/2H_2O$. — $Ca(C_3H_6ClSO_4)_2 + 6H_2O$. — $Ba.(C_3H_6ClSO_4)_2 + H_2O$. Schiefrhombisch — $Pb(C_3H_6ClSO_4)_2 + 2H_2O$. Dünne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_3$ $+ 3H_2O$. Nadeln.

Glycerindisulfonsäure $C_3H_8S_2O_7 = CH_2(SO_3H).CH(OH).CH_2(SO_3H)$. *B* Beim Kochen von Dichlorhydrin mit einer Lösung von Kaliumsulfit (SCHAEUFFE 148, 111); aus Epichlorhydrin und überschüssigem Natriumsulfit (PAZSCHKE). — Salze: SCHÄUFFELEN.

$K_2.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Rhombische Oktaëder. Sehr leicht löslich in warmem weniger in kaltem. — $Ba.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Warzen. In Wasser ziemlich schwer lö $Pb.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Grofse Krystalle; in Wasser sehr löslich. — $Ag_2.C_3H_6S_2O_7$. Unlöslich in absol. Alkohol.

Glycerintrisulfonsäure $C_3H_8S_3O_9 = CH_2(SO_3H).CH(SO_3H).CH_2(SO_3H)$. *B* Beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfitlösung (SCHAEUFFELEN). — $Ba_3(C_3$ — Krystallpulver. In Wasser sehr schwer löslich.

Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von glycerin $C_3H_8S_2O$ mit verdünnter Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 234). — Zerfli

mmi. Die Salze sind meist zerfliefslich. Das Baryumsalz giebt mit überschüssigem l_s: Trichlorhydrin, $SOCl_2$, $POCl_3$ u. s. w. Die freie Säure wird von verdünnter Salpeter-ure zu Schwefelsäure, Oxalsäure und Glycerinsulfonsäure oxydirt.

$Ba.C_6H_{10}S_3O_{10}$. — $Pb.C_6H_{10}S_3O_{10}$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu.C_6H_{10}S_3O_{10}$.

Borsaures Glycerin $C_3H_5.BO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Bor-sreanhydrid (SCHIFF, BECHI, *Z.* 1866, 147, vergl. COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 380). — haige, gelbe Masse. Sehr hygroskopisch. Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. kohol ist bei 100° ohne Wirkung.

Glycerinphosphorsäure $C_3H_9PO_6$ = $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(PO_4H_2)$. *Vorkommen.* n kleiner Menge im normalen Menschenharn (SOTNITSCHEWSKY, *H.* 4, 214). — *Bildung.* s Glycerin und Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid (PELOUZE, *J. pr.* 36, 257). im Kochen von Lecithin oder Kephalin mit Barytwasser. — Die freie Säure zersetzt h beim Concentriren unter Abgabe von Phosphorsäure. Zweibasisch.

Salze: THUDICHUM, KINGZETT, *J.* 1876, 557. — $Ca.C_3H_7PO_6$. Blättchen. Löst sich reichlicher in kaltem als in kochendem Wasser (P.). — $Ca(C_3H_8PO_6)_2$. — $Ba.C_3H_7PO_6$. ystallisirt auch mit $1H_2O$. — $Pb.C_3H_7PO_6$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

Lecithin (Protagon) $C_3H_5\begin{cases}\bar{A}_2\\ PO_4H\end{cases}C_2H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Vorkommen.* Sehr ver-tet in Thieren und Pflanzen. Im Gehirn (LIEBREICH, *A.* 134, 29), im Eidotter (GOBLEY, *J.* l, 589), in der Schweinsgalle (STRECKER, *A.* 123, 359), in der Bierhefe (HOPPE-SEYLER, 2, 427; 3, 378), im Blut (HERMANN, *J.* 1866, 743), in den Maiskörnern, Erbsen, Weizen-ler. Weinhefe (HOPPE, *J.* 1866, 698, 744), im Caviar u. s. w. — *Darstellung.* **Aus Gehirn.** n Blut und Häuten befreites, fein zerriebenes Gehirn wird mit Aether erschöpft, der Rückstand absol. Alkohol bei 40° ausgezogen und der Auszug auf 0° abgekühlt. Man filtrirt den derschlag von Lecithin und Cerebrin ab, wäscht mit wenig kaltem absoluten Alkohol und t mit Aether Lecithin aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand bei 40° ocknet, in wenig absol. Weingeist gelöst und auf — 7 bis — 10° abgekühlt, wobei Distearin-hin sich ausscheidet, während Dioleïnlecithin gelöst bleibt (DIAKONOW).

Aus Eidotter. Eidotter wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand mit Wasser geschüttelt dann mit absolutem Weingeist bei 40—45° behandelt. Die Lösung wird bei gelinder Wärme unstet, der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung durch nalz und Eis abgekühlt (DIAKONOW, *J.* 1868, 730).

Die Lecithine sind wachsartige, sehr hygroskopische Körper, in Wasser schleimig llend, in Alkohol, Aether, Chloroform oder Oelen leicht löslich. Sie zerfallen beim hen mit Barytwasser in Glycerinphosphorsäure, Cholin und Stearinsäure (resp. Oel-e oder Palmitinsäure).



$$C_{44}H_{90}NO_9 + 3H_2O = 2C_{18}H_{36}O_2 + C_3H_9PO_6 + C_5H_{15}NO_2$$

Distearinlecithin — Stearinsäure — Glycerinphosphorsäure — Cholin.



$$C_{44}H_{86}NO_9 + 3H_2O = 2C_{18}H_{34}O_2 + C_3H_9PO_6 + C_5H_{15}NO_2$$

Dioleïn-Lecithin — Oelsäure

Beim Schütteln einer ätherischen Lecithinlösung mit schwefelsaurem Wasser geht schwefel-s Cholin in die wässrige Schicht, während im Aether freie **Distearinglycerinphos-phorsäure** $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2(PO_4H_2)$ (u. s. w.) gelöst bleibt, deren Kaliumsalz krystallisirt. STRECKER (*A.* 148, 80) behandelte Eidotter mit einer Mischung von Aether und Alkohol. tirte den Aether ab, gab zum Rückstand Weingeist und fällte die vom ausgeschiedenen abfiltrirte Lösung mit alkoholischem, salzsauren Platinchlorid. Es fiel gelbliches hinchloroplatinat nieder, das durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit hol gereinigt wurde. Durch Zerlegen des Platinsalzes mit H_2S wurde **salzsaures ithin** gewonnen, das beim Verdunsten als eine wachsartige Masse zurückblieb. oxyd setzte aus dem salzsauren Salze das Lecithin in Freiheit, das sich als sehr unbe-ig erwies (ebenso seine Verbindungen) und beim Kochen mit Barytwasser in Oel-, Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin zerfiel. mensetzung: $C_{42}H_{84}PNO_9$. — $(C_{42}H_{84}PNO_8.Cl)_2 + PtCl_4$, gelber, flockiger Niederschlag; löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; daraus durch Weingeist r. Die ätherische Lösung zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. hin wird aus ätherisch-alkoholischer Lösung durch alkoholische Chlorcadmiumlösung t. Der Niederschlag ist in Aether und Alkohol wenig löslich, löst sich aber in salz-haltigem Weingeist.

Protagon $C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$. GAMGEE und BLANKENHORN (*B.* 12, 1229) stellen agon dar durch anhaltendes und wiederholtes Digeriren von frischem (von Blut und

Häuten möglichst befreitem) und zerkleinertem Gehirn mit Alkohol (von 85'
Die alkoholischen Auszüge werden auf 0° abgekühlt und dem Ausgeschied
kalten Aether Cholsterin u. a. Körper entzogen. Man reinigt das Produkt d
in Alkohol bei 45° und Abkühlen. — Scheidet sich bei langsamem Abkühlen ı
ab; bei raschem Abkühlen amorph, granulirt. Bräunt sich, nach dem Tro
P_2O_5, bei 150° und beginnt bei 200° zu schmelzen. Wird bei längerem E
Aether zersetzt.

Cephalin $C_{42}H_{79}PNO_{13}$. *Vorkommen.* Im Gehirn. (THUDICHUM, *B.*
Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Glycerinphosphorsäure und Basen.

Arsenigsaures Glycerin $C_3H_5.AsO_3$. *Bildung.* Man erhitzt 20 Thle.
19 Thln. Glycerin (SCHIFF, *J.* 1867, 574). — Fettähnlich. Schmilzt bei 50°, z
oberhalb 250°. Löslich in Wasser, Alkohol, Glycerin. Die wässrige Lösung e
freies Glycerin und arsenige Säure.

Verbindungen von Glycerin mit organischen Säuren. Beim E
überschüssigem Glycerin mit (fetten) Säuren auf 200° entsteht vorzugsweise ein
saurer Ester. Beim Erhitzen mit mehr Säure und auf 240—250° bilde
neutrale (dreifach-saure) Ester. Die zweifach-sauren Ester sind sch
halten. Man erhitzt Glycerin mit 2 Mol. Säure auf 200°. Zuweilen geling
durch Erhitzen der neutralen Ester mit Glycerin auf 200° zweifach-saure E
stellen. Das Produkt enthält in jedem Falle freies Glycerin und freie Säure
hitzt es deshalb mit wenig Aether, giebt gelöschten Kalk hinzu und erhitzt
lang auf 100°. Durch Auskochen mit Aether wird nun blos der gebildete E
zogen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 216). Beim Behandeln von Glycerin mit Säu
entstehen gemischte salzsaure Ester. $C_3H_8O_3 + C_2H_3OCl = C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2$
Durch Alkalien (besonders in alkoholischer Lösung), auch durch Bleioxyd,
Ester des Glycerins verseift. Ebenso wirkt Wasser bei 220°. Ammoniak spalte
in Säureamid und Glycerin. Concentrirte Salzsäure wirkt sehr leicht bei 100
gleiche Zerlegung bewirkt conc. Schwefelsäure, doch pflegt diese Säure gleich
die Spaltungsprodukte einzuwirken. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösun
mit Salzsäuregas und Erhitzen tritt ebenfalls Zerlegung in Glycerin und
(ROCHLEDER, *A.* 59, 260). Nur die Ester der kohlenstoffärmsten Säuren sind
flüchtig, alle übrigen entwickeln beim Erhitzen Akroleïn und andere Zersetzun

Monoformin $C_4H_8O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen v
mit Oxalsäure auf 190° (TOLLENS, HENNINGER, *Bl.* 11, 395). Man zieht d
Monoformin mit Aether aus. — Siedet im Vacuum bei 165°. Zerfällt bei
unter gewöhnlichem Druck in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol.

Monoacetin $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Gleiche Volu
und Glycerin werden 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (BERTHELOT). — Spec. G

Acetochlorhydrin $C_5H_9ClO_3 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2Cl$ *Bild*
Glycerin und Chloracetyl entsteht Acetodichlorhydrin, neben wenig Aceto
(BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 52, 433). Beim Erhitzen gleicher Volume Epi
und Eisessig auf 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Siedep.: 250°.

Ein isomeres Acetochlorhydrin (?) entsteht bei der Einwirkung
chloriger Säure auf Allylacetat. — Siedep.: 230°. Spec. Gew. = 1,27 bei 9°.

Acetodichlorhydrin $C_5H_8Cl_2O_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Cl$ (?). *Bild*
Glycerin und Chloracetyl oder bei mehrtägigem Einleiten von Salzsäuregas
100° erhitztes Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (B., L.); au
hydrin (TRUCHOT, *A.* 138, 97) oder Dichlorhydrin (HENRY, *B.* 4, 704) und
bei 100°. — Siedep.: 205° (B., L.), 202—203° (bei 740 mm); spec. Gew. = 1.
(T.); 194—195°; spec. Gew. = 1,274 bei 8° (H.).

Acetobromhydrin $C_5H_9BrO_3$. *Bildung.* Aus Glycerin und Bromacetyl
J. 1878, 523). — Siedep.: 175° bei 100° mm.

Acetochlorbromhydrin $C_5H_8ClBrO_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Br$ (?).
Aus Glycerin und einem äquivalenten Gemisch von Chloracetyl und Bromace
— Siedet unzersetzt bei 228°. In Wasser wenig löslich.

Diacetin $C_7H_{12}O_5 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2(C_2H_3O_2)$ (?). *Bildung.* A
und Eisessig bei 200—275° (B.). — Siedep.: 280°. Spec. Gew. = 1,184 bei 1
von Chloracetyl bei 250° kaum angegriffen (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 344).
(*J.* 1876, 343) erhielt aus Epichlorhydrin und Silberacetat bei 160° ein bei
siedendes Diacetin vom spec. Gew. = 1,148 bei 23°. Vielleicht die iso
$CH_2(OH).CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$.

Diacetochlorhydrin $C_7H_{11}ClO_4 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Bei r Einwirkung von Chloracetyl auf ein Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig L.); aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 180° (Truchot, *A.* 138, 299). — edep.: 245° bei 740 mm; spec. Gew. 1,243 bei 4°.

Triacetin $C_9H_{14}O_6 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. *Vorkommen.* In kleiner Menge in einigen Fetten evreul), im Oele der Samen des Spindelbaums (Evonymus europaeus) (Schweizer, *J.* 51, 444). — *Bildung.* Aus Tribromhydrin und Silberacetat (Würtz, *A.* 102, 339); s Diacetin und 15—20 Thln. Eisessig bei 250° (B.). — *Darstellung.* Man kocht 40 nden lang 1 Thl. entwässertes Glycerin mit 2 Thln. Eisessig, fraktionirt, löst das bei 257—260° übergehende in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (Schmidt, *A.* 200, 100). Siedep.: 268° (W.); 267—268° (i. D.) (Schmidt); spec. Gew. = 1,174 bei 8° (B.). — 1 Thl. löst sich in 5,6 Thln. Wasser von 27° (Sch.).

Chloracetyltriacetin $C_{11}H_{17}ClO_7 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3.C_2H_2O.Cl$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 200°, neben Diacetochlorhydrin (Truchot, *Z.* 1866, 85). — Siedep.: 240° bei 20 mm.

Monobutyrin $C_7H_{14}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Buttersäure und überschüssigem Glycerin bei 200° (B.). — Spec. Gew. = 1,088 bei 17°. 8 Vol. desselben lösen sich mit 3 Vol. Wasser. Auf Zusatz von 5 oder mehr Vol. Wasser entsteht eine Emulsion.

Butyrodichlorhydrin $C_7H_{12}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_4H_7O_2).Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Chlorbutyryl bei 100° (Truchot, *A.* 138, 298). — Siedep.: 226—227° bei mm. Spec. Gew. = 1,194 bei 11°.

Dibutyrin $C_{11}H_{20}O_5 = CH_2(C_4H_7O_2).CH(OH).CH_2(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Buttersäure und Glycerin bei 275° (B.). — Spec. Gew. = 1,083 bei 17°.

Tributyrin $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$. *Vorkommen.* Im Butterfett (Chevreul). — *Bildung.* Aus Dibutyrin und 10—15 Thln. Buttersäure bei 240° (B.). — Spec. Gew. = 1,056 bei 8°.

Isovalerin $C_8H_{16}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_5H_9O_2)$. — Spec. Gew. = 1,100 bei 16° (B).

Isovalerodichlorhydrin $C_8H_{14}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_5H_9O_2).Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Isovalerylchlorid (Truchot, *A.* 138, 298). — Siedep.: 245° (bei 737 mm); spec. Gew. = 1,149 bei 11°.

Diisovalerin $C_{13}H_{24}O_5 = C_3H_5(OH)(C_5H_9O_2)_2$. *Bildung.* Gleiche Volume Glycerin d Isovaleriansäure werden auf 275° erhitzt (B.). — Spec. Gew. = 1,059 bei 16°.

Triisovalerin $C_{18}H_{32}O_6$. *Vorkommen.* Im Delphinöl (von Delphinus globiceps) (Chevreul). — *Bildung.* Aus Diisovalerin und Isovaleriansäure bei 220° (B.).

Trilaurin (Laurostearin) $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$. *Vorkommen.* In den beeren (Marsson, *A.* 41, 330); in den Pichurimbohnen (Sthamer, *A.* 53, 390); im nussöl (Görgey, *A.* 66, 290). — *Darstellung.* Man kocht Lorbeeren oder Pichurimbohnen mit Alkohol aus. — Nadeln. Schmelzp.: 45°.

Trimyristin $C_{45}H_{86}O_6 = C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$. *Vorkommen.* In der Muskatbutter layfair, *A.* 37, 153). — *Darstellung.* Gepulverte Muskatnüsse werden mit Benzol (oder r mit Aether) ausgezogen. Die bei freiwilligem Verdunsten des Auszuges gewonnenen stalle presst man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus einem Gemenge von l. Alkohol (von 90° $_0$) und 3 Thln. Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, um (Comar, *J.* 1859,). — Krystalle. Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 55° (Masino, *A.* 202, 173); 46° „Otoba" d. i. dem Fett der Myristica Otoba [in Neu-Granada] dargestellt) (Uricoechea, 91, 369).

Monopalmitin $C_{19}H_{38}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{16}H_{31}O_2)$. *Bildung.* Aus Glycerin und mitinsäure bei 200° (B.). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°.

Dipalmitin $C_{35}H_{68}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{16}H_{31}O_2)_2$. *Bildung.* Palmitinsäure und Glycerin den 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (B.). — Mikroskopische Tafeln und Nadeln. melzp.: 59°.

Dipalmitochlorhydrin $C_{35}H_{67}ClO_4 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2.Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin und Palmitylchlorid $C_{16}H_{31}OCl$ (Villier, *B.* 9, 1933). — Schmelzp.: 44°.

Tripalmitin $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$. *Vorkommen.* In allen Fetten, die m Verseifen Palmitinsäure liefern. — *Bildung.* Dipalmitin wird 8 Stunden lang mit 10 Thln. Palmitinsäure auf 250° erhitzt (B.). — *Darstellung.* Aus Palmöl. Palmöl d durch Pressen vom Flüssigen befreit und der Rückstand 6—7 mal mit Alkohol ausgekocht, urch freie Palmitinsäure und Oelsäure in Lösung gehen. Das Ungelöste krystallisirt man

wiederholt aus Aether um (STENHOUSE, *A.* 36, 54). — Krystalle. Schmelzp.: 61,
Tripalmitin, aus dem Talg der Früchte von Stillingia sebifera dargestellt, schmolz b
(MASKELYNE, *J.* 1855, 519). — Fast unlöslich in Weingeist. Kochender absoluter A
löst sehr wenig. Sehr leicht löslich in Aether.

Monostearin $C_{21}H_{42}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{18}H_{35}O_2)$. Sehr kleine Nadeln. Schmelzp
Siedet unzersetzt im luftleeren Raum. Sehr wenig löslich in kaltem Aether (B.).

Stearochlorhydrin $C_{21}H_{41}ClO_3 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)Cl$. *Bildung.* Ein Ge
von Stearinsäure und Glycerin wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt (B.). — Kr
Schmelzp.: 28°.

Distearin $C_{39}H_{76}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. — Mikroskopische Tafeln. Schm
58° (B.).

Tristearin $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$. *Vorkommen.* In vielen Fetten, nam
den festen Fetten des Thierreichs. — *Bildung.* Monostearin wird 3 Stunden la
15—20 Thln. Stearinsäure auf 275° erhitzt (B.). — *Darstellung.* Es gelingt nicht
(selbst 32maliges) Umkrystallisiren von Hammelfett aus Aether (DUFFY, *J.* 1852, 507)
reines Tristearin darzustellen (HEINTZ, *J.* 1854, 447). Doch erhielten BOUIS und PI
aus dem Fett der Samen von Brindonia indica reines (bei 70° schmelzendes) Tristearin.
Krystallisirt. Schmilzt vorübergehend bei 55° und dauernd bei 71,5° (HEINTZ).
Gew. (im flüssigen Zustande) = 0,9245 bei 65,5° (DUFFY). Destillirt unzerse
Vacuum. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem.

Monoarachin $C_{23}H_{46}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{20}H_{39}O_2)$. Körner. Fast unlöslich in
Aether (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 355).

Diarachin $C_{43}H_{84}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{20}H_{39}O_2)_2$. Feine Körner. Schmelzp.: 7

Triarachin $C_{63}H_{122}O_6 = C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_3$. Aehnelt dem Mono- und Dia
Sehr wenig löslich in Aether (B.).

Monooleïn $C_{21}H_{40}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{18}H_{33}O_2)$. *Bildung.* Bei 18stündigem E
von Oelsäure mit überschüssigem Glycerin auf 200° (B.). — Gelbliches Oel. Spec
= 0,947 bei 21°. Erstarrt langsam bei 15—20°.

Dioleïn $C_{39}H_{72}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 0,921 b
Beginnt bei 10—15° zu krystallisiren (B.).

Trioleïn $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *Vorkommen.* Hauptbestandth
fetten Oele; in kleiner Menge in den festen Fetten. — *Bildung.* Aus Glycer
überschüssiger Oelsäure bei 240° (B.). Das gebildete Oleïn wird, wie immer, mi
und Aether gereinigt und die genügend concentrirte ätherische Lösung mit 8—1
Weingeist gefällt.
Flüssig. Siedet unzesertzt im Vacuum. Sehr wenig löslich in Weingeist, sehr
löslich in Aether. Wird von Bleioxyd und Wasser bei 100° sehr langsam verseift.
Olivenöl 24 Stunden lang mit kalter Natronlauge in Berührung, so bleibt das T
allein unverseift zurück.

Trielaïdin $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkun
salpetriger Säure auf Olivenöl. — Krystallwarzen. Schmelzp.: 32° (MEYER, *A.* 35
38° (DUFFY, *J.* 1852, 511). In Alkohol fast ganz unlöslich. Sehr leicht löslich in

Pyruvin $C_6H_{10}O_5 = C_3H_5(OH)_2(C_3H_3O_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von G
mit Weinsäure (SCHLAGDENHAUFFEN, *Z.* 1871, 701). — Sublimirt bei 100° in B
Schmelzp.: 78°. Siedep.: 242°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und besonders in
Löst sich in Wasser unter Zersetzung.

Ricinelaïdin $C_{39}H_{72}O_7 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einw
von salpetriger Säure auf Ricinusöl (PLAYFAIR, *A.* 60, 322). — Warzen. Schmelz
(P.), 45° (BOUIS, *J.* 1855, 523). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei der tr
Destillation Oenanthol (BERTAGNINI, *A.* 85, 282).

Succinin $C_7H_{10}O_5 = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)$. *Bildung.* Gleiche Theile Bernstei
und Glycerin werden auf 220—230° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1856, 602). — Schwarzl
harte Masse. Unlöslich in Aether und CS_2. Löst sich langsam beim Kochen mit
und Alkohol. Wird bei längerem Kochen mit Bleioxyd gespalten.

Glycerinbernsteinsäure *Bildung.* Gleiche Aequivalente Glycerin und Ber
säure werden auf 160° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — Brauner Syrup, leic
lich in Wasser. Das Bleisalz ist schleimig, in Wasser und auch etwas in We
löslich und äufserst leicht zersetzbar.

Sebacin $C_{16}H_{30}O_8$ (?) $= (C_3H_5)_2(OH)_4(C_{10}H_{16}O_4)$. *Bildung.* Aus Sebacinsäu

bei 200°; durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Sebacinsäure
erin bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 293). — Krystallinisch.

:idderivate. Als Glycidäther werden die Derivate des Glycids $C_3H_6O_2$,
ıydrids des Glycerins bezeichnet. Man betrachtet das Glycid als einen zwei-
Alkohol, insofern die Epidichlorhydrine $C_3H_4Cl_2$ sich als zweifachsalzsaure Glycid-
assen lassen. $C_3H_6O_2 + 2HCl = C_3H_4Cl_2 + 2H_2O$. Glycid ist aber unzweifelhaft

CH_2.OH, d. h. ein einsäuriger Alkohol. Glycidäther sind bis jetzt — das
lorhydrin ausgenommen — nicht durch direkte Wasserentziehung aus den Glycerin-
halten worden. Man gewinnt sie aus den Haloïdäthern des Glycerins durch
n mit Kali. $C_3H_5(OH)Cl_2 = C_3H_5ClO + HCl$. Dafür nehmen die Glycidäther
sser, Säuren, Alkohole u. s. w. auf, um in Glycerinäther überzugehen (REBOUL,
, 221 od. *A. ch.* [3] 60, 5).

id $C_3H_6O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Glycid-
it gepulvertem Aetznatron (GEGERFELDT, *Bl.* 23, 160). HANRIOT (*A. ch.* [5]
vermochte auf diese Weise kein Glycid zu erhalten. Er beobachtete aber die
derselben, in kleiner Menge, beim Eintragen von 1 Thle. gepulvertem Baryum-
) in ein Gemisch von 1 Thle. Glycerinmonochlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ und 1 Thl.
ı Aether. Bei diesen Reaktionen entstehen noch etwas Epichlorhydrin und eine
unlösliche Verbindung von Glycid mit Baryt (?). Nach BRESLAUER (*J. pr.*
92) erhält man Glycid durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Glycid-
t gepulvertem Aetznatron, unter Abkühlung. — Flüssig. Siedep.: 161—163° (G.),
' (H.); spec. Gew. = 1,165 bei 0°. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser,
Aether. Verbindet sich sehr rasch mit Wasser zu Glycerin, langsamer mit Alkohol,
ı mit Glycerin zu Polyglycerinen. Verbindet sich mit Säuren zu Glycerinestern;
Salpetersäure entsteht Mononitroglycerin (H.). — Reducirt aus ammoniakalischer
ıng, bei gewöhnlicher Temperatur, Silber (B.).

glycid (Diglycid) $(C_3H_5O.OH)_2$ — s. S. 540.

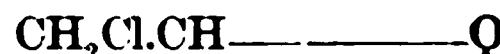
hlorhydrin (Salzsaures Glycid) $C_3H_5ClO = CH_2.CH.CH_2Cl$ (mit $-O-$ zwischen den ersten beiden C). *Bildung.*
erin und PCl_5 oder beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit Salzsäure (BERTHELOT,
101, 67); beim Behandeln von Dichlorhydrin (REBOUL) oder Allylalkoholchlorid
ICl.CH_2.OH (TOLLENS, MÜNDER, *Z.* 1871, 252) mit Kali. — *Darstellung.* Man
50 ccm Dichlorhydrin allmählich 250 g gepulvertes Natron hinzu. Die Masse erhitzt
darf die Temperatur nicht über 130° steigen. Hierauf wird destillirt (PREVOST, *J. pr.*
60). Bei dieser Reaction wird stets ein beträchtlicher Theil des Dichlorhydrins in
bergeführt (CLAUS, *B.* 10, 557).

ig. Siedep.: 117° (i. D.) bei 755,5 mm. Spec. Gew. = 1,2040 bei 0°, = 1,1633
DARMSTÄDTER, *A.* 148, 123). Siedep.: 116,56° (cor.); spec. Gew. = 1,20313 bei
Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 207. — Unlöslich
r. Bei 36stündigem Erhitzen mit ½ Vol. Wasser auf 100° entsteht Chlor-
eben wenig Dichlorhydrin und Glycerin. Verbindet sich beim Schütteln mit
r Salzsäure zu α-Dichlorhydrin. Noch leichter erfolgt die Einwirkung von HBr.
rauchender Jodwasserstoffsäure geht die Vereinigung mit äußerster Heftigkeit
Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 100° entsteht Acetochlorhydrin (REBOUL).
säureanhydrid bildet sich bei 180° Diacetochlorhydrin (TRUCHOT, *A.* 138, 299)
Silberacetat Diacetin (LAUFER). — Epichlorhydrin und Chloracetyl verbinden sich
u Acetodichlorhydrin. Daneben entstehen Ester von Polyglycerinen (TRUCHOT.
513). — Mit conc. Schwefelsäure giebt Epichlorhydrin Chlorhydrinschwefelsäure.
hen mit Natriumdisulfitlösung entsteht Chlorhydrinsulfonsäure, welche durch
behandeln mit Natriumsulfit in Glycerindisulfonsäure übergeht. — Epichlorhydrin
sich mit unterchloriger Säure zu Propylphycitdichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O_2$ (CARIUS,
3). — Mit Brom entstehen bei 100° Chlortribromaceton $C_3H_2ClBr_3O$ und Chlor-
in C_3H_4ClBrO (?). PCl_5 erzeugt Trichlorhydrin, PBr_5 giebt Chlordibromhydrin
Gleiche Volume Alkohol und Epichlorhydrin, auf 180° erhitzt, bilden Dichlor-
diäthylin, Aethylchlorhydrin. Ebenso entstehen mit Fuselöl bei 220° Isoamyl-
n und wenig Dichlorhydrin (R.). Epichlorhydrin und Bromäthyl erzeugen bei
rbromäthylin $C_3H_5(OC_2H_5)ClBr$. — Von Salpetersäure wird Epichlorhydrin in
säure übergeführt (RICHTER). — Natrium in eine ätherische Epichlorhydrin-
getragen, liefert ein bei 215—220° siedendes Oel $C_6H_{10}O_2$ (HÜBNER, MÜLLER,
5), neben anderen Produkten (CLAUS, *B.* 10, 556). Das Oel bildet mit Kochsalz
, völlig unlösliche Verbindung $C_6H_{10}O_2.2NaCl$ (HANRIOT, *Bl.* 32, 552). —

Natriumamalgam reducirt das Epichlorhydrin zu Isopropylalkohol (BUFF.). — V sich mit Blausäure bei 120° zum Nitril einer Chloroxybuttersäure. Mit KCy Epicyanhydrin (Nitril der Epihydrincarbonsäure); mit Chlorameisenester und N amalgam erhält man Epihydrincarbonsäureester. — Beim Kochen mit Kaliumacet sich Glycidacetat; beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol treten dagege glycide $(C_3H_6O_2)_n$ (Siedep.: 240—260°), und zwar wesentlich Diglycid (Siede auf (RICHTER, *B.* 10, 682). — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wird Di (REBOUL), neben wenig Polyglycerinäthyläther (REBOUL, LOURENÇO) erhalten (vgl. I *J.* 1876, 343) — Concentrirtes, wässriges Ammoniak liefert die Base $C_6H_{12}ClN($ alkoholischem Ammoniak entsteht wahrscheinlich Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}$ Verhalten zu wasserfreiem Ammoniak: HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 96.

Epichlorhydrin-Phosphorchlorür $C_3H_5ClO.PCl_3$. *Bildung.* Beim Ver von Epichlorhydrin mit PCl_3 (HANRIOT, *Bl.* 32, 551). — Flüssig. Siedep.: 13 bei 100 mm. Wird von kaltem Wasser langsam in Epichlorhydrin und pho Säure zerlegt.

Epichlorhydrin und Cyansäure $C_4H_6ClNO_2$ = CH₂Cl.CH——O. *B*
CH₂.NH.CO



Epichlorhydrin wird von AgCyO nicht angegriffen. Kocht man aber 1 Thl. E hydrin mit 1 Thl. KCyO und 10 Thln. H_2O, so löst es sich, und beim Verdun Lösung krystallisirt die Verbindung $C_4H_6ClNO_2 = C_3H_5ClO + CNHO$ (THOMSEN 2136). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 106°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht l Alkohol und in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Bleibt beim I mit Wasser im Rohr auf 150° unverändert. Concentrirte Salzsäure spaltet unte Umständen CO_2, NH_3 und HCl ab. Dieselben Spaltungsprodukte werden beim mit verd. Kalilauge erhalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 170° entsteht Carl $CO(NH.C_6H_5)_2$ u. a.

CH₂Cl.CH————O

Acetylderivat $C_4H_5(C_2H_3O)ClNO_2$ = CH₂.N(C₂H₃O).CO. *Bildun* $C_4H_6ClNO_2$ und Essigsäureanhydrid bei 180°. — Krystalle. Schmelzp.: 79°. Le lich in Alkohol und heifsem Wasser.

Dichlorglycid $C_3H_4Cl_2$ — s. Dichlorpropylen.

Epibromhydrin C_3H_5BrO. *Bildung.* Aus Dibromhydrin und conc. K (REBOUL). Bei der Destillation des Additionsproduktes von Brom an Aceton C neben Akroleïn (LINNEMANN, *A.* 125, 310). — Siedep.: 138—140° spec. Gew. = bei 14° (BERTHELOT, LUCA). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu demselbe bromhydrin, das auch aus Epichlorhydrin und HBr entsteht (R.).

Epijodhydrin C_3H_5JO. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und trocknem KJ l (REBOUL). — Siedep.: 160—180°. Spec. Gew. = 2,03 bei 13°. Unlöslich in Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, mit HBr und HJ.

Epicyanhydrin $C_3H_5(CN)O$ — s. S. 444.

Aethylglycidäther $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloräthylin C_3 $(OC_2H_5)Cl$ und Kali (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 57). — *Darstellung.* Epichlorhydr 10 Stunden lang mit dem gleichen Volumen Alkohol auf 180° erhitzt und das Prod conc. Kalilauge zerlegt (REBOUL). — Siedep.: 128—129°. Spec. Gew. = 0,94 l (HENRY, *B.* 5, 450). Löslich in 4—5 Vol. kalten Wassers. Verbindet sich mit Salzsäure zu Chloräthylin.

Isoamylglycidäther $C_8H_{16}O_2 = C_3H_5O_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoam hydrin und Kali (REBOUL). — Siedep. 188°. Spec. Gew. = 0,90 bei 20°. Verbind mit rauchender Salzsäure zu Isoamylchlorhydrin.

Glycidacetat $C_5H_8O_3 = C_3H_5O_2.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von E hydrin mit trocknem Kaliumacetat (GEGERFELT, *Bl.* 23, 160) auf 110—11 dann auf 150°. Daneben entsteht eine bei 258—261° siedende polymere Ver (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 190). — Siedep.: 168—169° (G.). Spec. Gew. = 1,129 bei Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber aus. Verbindet s Salzsäure. Beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit gepulvertem Aetznatr steht das freie Glycid $C_3H_6O_2$.

Polymeres Glycidacetat $(C_3H_5O_2.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Entsteht als Neben bei der Darstellung von Glycidacetat aus Epichlorhydrin und Kaliumacetat; bil auch bei längerem und hohem Erhitzen von Glycidacetat (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 2
Flüssig. Siedep.: 258—261°. Spec. Gew. = 1,204 bei 20°. Giebt beim V mit Natron Diglycid $(C_3H_5O.HO)_2$.

Thioglycid C_3H_6OS. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und alkoholischem KHS (MBOTL., *A. ch.* [3] 60, 66). — Zähe Flüssigkeit, die nach 3—4 Tagen erstarrt. Sehr schwach, aber unangenehm riechend. Unlöslich in Wasser und Aether. Wenig löslich in ...tem Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung. Seine alkoholische Lösung giebt mit den ...lzen schwerer Metalle Niederschläge.

Dithioglycid $C_3H_6S_2$. *Bildung.* Aus Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$ bei 140°. (CARIUS, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absoluten Alkohol.

Verbindungen des Glycerins mit Aldehyden (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 126).

Acetoglyceral $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5(OH).O_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aldehyd und Glycerin werden ... Stunden lang auf 170—180° erhitzt. — Siedep.: 184—188°; spec. Gew. = 1,081 bei 0°. Wenig löslich in Wasser. Wird durch Wasser ziemlich leicht gespalten.

Isovaleroglyceral $C_8H_{16}O_3 = C_3H_5(OH).O_2.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Glycerin bei 170—180°. — Siedep.: 224—228°; spec. Gew. = 1,027 bei 0°. Zersetzt sich an feuchter Luft.

Glycerinäther $C_6H_{10}O_3 = (C_3H_5)_2O_3$. *Bildung.* Aus dem Jodhydrin $C_6H_{11}JO_3$ und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 311). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol. (GEGERFELDT, *B.* 4, 919; TOLLENS, ... 1871, 528); bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium (LINNEMANN, ZOTTA, *Spl.* 8, 254). Darstellung und Eigenschaften: ZOTTA, *A.* 174, 90. — Siedep.: 171—172° (Z.). Spec. Gew. = 1,16 bei 16° (Z.), = 1,0807 bei 18° (G.). — In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu Glycerin. Verbindet sich heftig mit Brom zu Dibromhydrin. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Das Chromsäuregemisch oxydirt zu Ameisensäure und Essigsäure.

Thioglycerine: CARIUS, *A.* 124, 221.

Monothioglycerin $C_3H_8O_2S = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Monochlorhydrin wird mit einer Lösung von (2 Mol.) Kaliumsulfhydrat in dem doppelten Gewichte Alkohol eine halbe Stunde lang gekocht. Man fällt mit Salzsäure und verdunstet bei höchstens 50°. — Sehr zähflüssig. Spec. Gew. = 1,295 bei 14,4°. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Glycerinsulfonsäure. Zersetzt sich vollständig bei 125° unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von $C_6H_{12}O_3S$(?). — Ein Atom Wasserstoff wird leicht durch (schwere) Metalle vertreten.

$Hg.(C_3H_7O_2S)_2$. Weißes Pulver. Schmilzt bei 50—60°. — $Pb(C_3H_7O_2S)_2$. Gelber Niederschlag. Erweicht bei etwa 80°.

Dithioglycerin $C_3H_8OS_2 = CH_2(SH).CH(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und (4 Mol.) KHS. — Zähflüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 14,4°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlensäure fällbar. Zerfällt bei 130° in Schwefelwasserstoff und $C_6H_{12}OS_3$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Pyroglycerintrisulfonsäure $H_6S_3O_{10}$. Enthält zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

$Hg.C_3H_6OS_2$. Weiß, schmilzt gegen 90°. — $Pb.C_3H_6OS_2$. Gelbes Pulver.

Trithioglycerin $C_3H_8S_3 = C_3H_5(SH)_3$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin und alkoholischem KHS. — Spec. Gew. = 1,391 bei 14,4°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, daraus durch Aether und Wasser fällbar. Zerfällt bei 140° in Schwefelwasserstoff und Dithioglycid $C_3H_6S_2$. Enthält drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

$Pb_3(C_3H_5S_3)_2$. Gelb. — $Cu_3(C_3H_5S_3)_2$. Schmutzig blaugrün. — $Ag_3.C_3H_5S_3$. Gelblich.

Ammoniakderivate des Glycerins.

Glyceramin $C_3H_9NO_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Dibromhydrin in absolutem Alkohol; entsteht auch in geringer Menge aus Monochlorhydrin und NH_3. (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 74; vgl. ...RIOT, *A. ch.* [5] 17, 94). — Flüssig, leicht löslich in Wasser und Aether; wird der wässrigen Lösung nicht durch Aether entzogen. — $(C_3H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. orangefarbener Körper.

Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O = CH_2(NH_2).CH(OH).CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und (absolut.) alkoholischem Ammoniak (1—1,5 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) bei ..., neben Glycidamin C_3H_7NO (CLAUS, *A.* 168, 36). — Die vom Salmiak abfiltrirte ... durch Stehen über Schwefelsäure von Ammoniak befreite Lösung wird, nach und nach, ... wasserfreiem Aether versetzt. Erst fällt noch etwas Salmiak aus, dann das Diamidohydrinsalz und zuletzt das Glycidaminsalz. — $C_3H_{10}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Glycidamin $C_3H_7NO = O\langle{}^{CH_2}_{CH.CH_2NH_2}$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin un 1½ procentigem Ammoniak (s. Diamidohydrin).

$C_3H_7NO.HCl$. Aeufserst hygroskopische Krystalle — $(C_3H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_6H_{12}ClNO_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von Epichlorhydrin mit starke rigem Ammoniak (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 124). $2C_3H_5ClO + 2NH_3 = C_6H_{12}Cl$ NH_4Cl. — Man verdampft im Wasserbade, löst den Rückstand in Salzsäure, ve und behandelt das Zurückbleibende mit Alkohol, bis es pulvrig wird. Das Pulv man mit Platinchlorid.

$(C_6H_{12}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_6H_{12}BrNO_2$. *Bildung.* Fällt beim Einleiten von Ammoniakgas in Dibromhydrin, mit Bromammonium gemengt, nieder. Man behandelt den Niede mit Wasser, Alkohol und Aether, wobei die Base als ein amorpher unlöslicher zurückbleibt (BERTHELOT, LUCA).

Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und 4proce alkoholischem Ammoniak (CLAUS, *A.* 168, 30). $4C_3H_6Cl_2O + 9NH_3 = C_{12}H_{27}N_3C$ $6NH_4Cl$. — Aus Epichlorhydrin und alkoholischem Ammoniak (REBOUL, *A. Spl.* 1

Darstellung. Je 10 g Dichlorhydrin und 80 ccm einer Lösung von Ammoniak in ab Alkohol (etwa 4 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) werden 14 Stunden lang im Kochsalzbade

Amorph, in Wasser, Alkohol, Aether und concentrirten Säuren völlig unlöslich. beim Kochen mit Wasser zu einer voluminösen Gallerte auf. Wird beim Koch conc. Säuren oder Kalilauge nicht verändert. — Bei der trocknen Destillation des hydrinimids werden zwei flüchtige, zweisäurige Basen gebildet, die man durch frakti Fällen mit Platinchlorid trennt. Erst fällt das Salz $C_{18}H_{26}N_4.2HCl + PtCl_4$ aus den Mutterlaugen krystallisirt $C_{20}H_{28}N_4.2HCl + PtCl_4$ (CLAUS, *B.* 8, 244).

Trimethylglycerammoniumchlorid $C_6H_{16}NClO_2 = CH_2(OH).CH_2(OH)$ $N(CH_3)_3Cl$. *Bildung.* Aus Monochlorhydrin und Trimethylamin bei 100° (V. M *B.* 2, 186; HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 99). — Das Chlorid bildet in Wasser sehr lösliche Nadeln, die bei langem Kochen mit Barytwasser allmählich, unter Bildu Trimethylamin, zersetzt werden.

$(C_6H_{16}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Tafeln (H.) — $C_6H_{16}NO_2.Cl + AuCl_3$. Kleine orangefarbene K Ziemlich löslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei etwa 190° zu einem dunkelgelben

Polyglycerine. Gerade so wie aus dem Glykol durch Wasseraustritt Poly entstehen, so entstehen durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle Glycerin, Wasseraustritt, Polyglycerine. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Mon hydrin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 299), oder durch Erhitzen von Epichlorhydrin m cerin oder Glycerinäthern (LOURENÇO, REBOUL, *A.* 119, 233). — *Darstellung.* G mit 1/3 % seines Gewichtes Wasser versetzt, wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt. M gleichviel Glycerin hinzu und erhitzt 12—15 Stunden lang am Kühler bei 100°. Das u wöhnlichem Druck bei 150—275° Uebergehende besteht aus Dichlorhydrin, Diglycerinmo hydrin und Diglycerindichlorhydrin. Man setzt nun die Destillation unter einem Druck vo fort und gewinnt bei 220—230° siedendes Diglycerin und bei 275—285° siedendes Triglyce

Diglycerin (Pyroglycerin) $C_6H_{14}O_5$. Zähflüssig. Siedep. 220—230° bei 1 Wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Unlöslich in Aether.

Triäthyldiglycerinäther $C_{12}H_{26}O_5 = C_6H_{11}(C_2H_5)_3O_5$. *Bildung.* Aus E hydrin und Natriumalkoholat, neben Diäthylin (R., L.). — Siedep. 290°. Spec. 1,00 bei 14°. Löslich in Wasser. Giebt mit PCl_5 eine bei 275—285° siedende F keit $C_6H_{10}(C_2H_5)_3O_4.Cl$(?).

Diglycerindiäthylchlorhydrin $C_{10}H_{21}ClO_4 = (C_3H_5)_2(C_2H_5)_2HO_4.Cl$. *Bi* Aus Dichlorhydrin und Alkohol bei 200° (REBOUL); durch Erhitzen äquivalenter Epichlorhydrin und Diäthylin auf 200° (L.). — Siedep. 285°. Spec. Gew. = 1,11 Fast unlöslich in Wasser.

Diglycerindichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_3$ (Siedep.: 230—235°) und **Diglyceri chlorhydrin** $C_6H_{13}ClO_4$ (Siedep.: 270°) entstehen beim Erhitzen des mit Salzsä sättigten Glycerins. Beide geben mit festem Kali auf 100° erwärmt Pyroglycid $C_6H_{1?}$

Diglycerinacetotrichlorhydrin $C_8H_{13}Cl_3O_3 = C_6H_{10}(C_2H_3O_2)O.Cl_3$. *Bi* Entsteht, neben Triglycerinacetotetrachlorhydrin, aus Epichlorhydrin und Chlorac 30° (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Siedep.: 190° bei 20 mm.

Hemibromhydrin C_6H_9BrO entsteht, neben einem Körper $C_6H_8Br_2P$ und Produkten, bei der Einwirkung von PBr_3 auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA. *A.* 1

eine unter 200° siedende Flüssigkeit. — Den Körper $C_6H_9Br_2P$ erhält man aus ° nicht flüchtigen Antheilen. Er krystallisirt aus Aether in prismatischen Krysnig löslich in Aether. Wässeriges Kali wirkt darauf bei 100° nicht ein.

lrin $C_6H_{11}JO_3$. *Bildung.* Mit HJ gesättigtes Glycerin wird 40 Stunden lang itzt, das Produkt mit Kali behandelt und mit Aether ausgeschüttelt (BERTHELOT, 2, 311). — Syrup. Spec. Gew. = 1,783; giebt mit Kali Glycerinäther.

,ycid $C_6H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diglycerinmono- oder -Dimit festem Kali bei 100° (LOURENÇO). Beim Verseifen von polymerem Glycid-38) mit Aetznatron (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 193). — Siedep.: 245—255°. rhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar.

hiopyroglycid $C_6H_{12}O_3S$ entsteht beim Erwärmen von Thioglycerin $C_3H_8O_2S$ ARIUS, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenh in siedendem absolutem Alkohol. Diese Lösung giebt mit Metallsalzen

pyroglycid $C_6H_{12}OS_3$. *Bildung.* Aus Dithioglycerin $C_3H_8OS_2$ bei 130°. — Monothiopyroglycid.

cerin $C_9H_{20}O_7 = (C_3H_5)_3(OH)_5O_2$. *Bildung.* — s. Diglycerin. — Siedep.: ei 10 mm. Sehr zähflüssig.

cerintetraäthylin $C_{17}H_{36}O_7 = C_9H_{16}(C_2H_5)_4O_7$. *Bildung.* Aus Epichlor-Natriumalkoholat (LOURENÇO). — Siedep.: 250—260° bei 10 mm. Spec. Gew. = °. Löslich in Wasser.

cerinacetotetrachlorhydrin $C_{11}H_{16}Cl_4O_4 = C_9H_{14}(C_2H_3O_2)O_2.Cl_4$. *Bildung.* rhydrin und Chloracetyl bei 100° (TRUCHOT). — Siedep. 230° bei 20 mm.

lycerinbromhydrin $C_{18}H_{27}O_7Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3. (BERCA). — Schwarz, krystallinisch. Verflüchtigt sich nicht im Vacuum bei 200°. h in siedendem Aether.

glycerin $C_4H_{10}O_3 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Bromadditionsproduktes des Crotylalkohols mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* $H_8Br_2O + 2H_2O = C_4H_{10}O_3 + 2HBr$. — Süss schmeckende, dicke Flüssigkeit. —175° bei 27 mm. Liefert mit Jod und Phosphor Crotyljodid C_4H_7J und malbutyljodid. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht wahrscheinlich Crotyl-

ahydrin $C_4H_8Br_2O$ — s. Crotylalkohol C_4H_8O.

in $C_{10}H_{16}O_6 = C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Aus Butenylglycerin und Essig-l bei 150° (L., Z.). — Flüssig. Siedep.: 153—155° bei 27 mm; 261,8° (cor.) n.

cerin $C_5H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromamylenglykol $C_5H_{11}BrO_2$, r Lösung, mit Kalkhydrat auf 100° (BAUER, *J.* 1861, 664). — Dicke Flüssigser löslich. Schmeckt süfs und aromatisch.

. $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus lcarbinol $CH_2.CH(C_4H_7).OH$. (MARKOWNIKOW, *B.* 13, 1843). — Sehr dickht löslich in Wasser.

tat $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$. Flüssig. Siedep.: 192—196 bei (100 mm). Spec. Gew. 0°).

und fette Oele. Die in Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette bestehen us Glycerinestern der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$. Während die Fette hes neutrale Ester des Glycerins enthalten, kommen in den Pflanzenfetten, Neutralestern, auch noch freie Fettsäuren vor (KÖNIG, *Fr.* 19, 291). Die nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und leichter als dieses, leicht löslich in wefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroïn). Man bezeichnet Fette als fette Oele, um sie von den für sich und mit Wasserdämpfen leicht ätherischen Oelen zu unterscheiden. Die Fette verursachen auf Papier nden, durchsichtigen Fleck. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist ckelung von Akroleïn, dem Spaltungsprodukte des Glycerins. Im reinen Zudie Fette farb- und geruchlos. Beim Stehen an der Luft werden Fette leicht ann übelriechend. Es beruht diese Erscheinung auf einer partiellen Zersetzung rch die Feuchtigkeit der Luft, wodurch Zerlegung in Glycerin und freie Fett-

säuren eintritt. Durch überhitzten Wasserdampf geschieht diese Spaltung schnelle durch Kochen mit Alkalien (Verseifung) oder mit Bleioxyd. Alkoholisches Amm legt die Fette, bei längerem Stehen in der Kälte, in Glycerin und Säureamide (*J.* 1855, 531). — Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf Fette und liefert vor Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure etc.). - Mengen salpetriger Säure bewirken das Erstarren von ölsäurehaltigen Fetten, in flüssige Oelsäureglycerid in das isomere, feste Elaïdinsäureglycerid übergeht. — An verbreitet in den Fetten sind: Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure. Je n säure in einem Fette enthalten ist, um so dünnflüssiger ist es; je mehr Stearinsä enthalten ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt des Fettes.

Die trocknenden Oele absorbiren an der Luft Sauerstoff und werden harzen). Durch Kochen wird die Fähigkeit des Eintrocknens bedeutend bes (Firnissdarstellung). Die trocknenden Oele halten wasserstoffärmere Säuren (das die Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$) an Glycerin gebunden.

Quantitative Bestimmung der Fette. Die zu untersuchenden Su werden mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug verdunstet. Einen h eigneten, einfachen Apparat hat TOLLENS (*Fr.* 17, 320; vgl. *Fr.* 14, 82) zusamme — Apparat von TSCHAPLOWITZ *Fr.* 18, 441. Gehalt verschiedener Samen und an Oel: CLOËZ, *J.* 1865, 630.

1. **Pflanzenfette** (WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches *p.* 191).

a. **Nicht trocknende Oele.** Zusammensetzung einiger ostindischer Fette Ou *J.* 1866, 696.

Bassiafett. Wird aus den Samen mehrerer Bassiaarten in Indien und Westküste Afrika's gewonnen und dient als Genussfett. Wird in Europa zu und Kerzenfabrikation benutzt. Das Fett aus Bassia latifolia hält Stearinsäure, säure und Oelsäure (HARDWICK, *J.* 1849, 342; HEINTZ, *J.* 1852, 521).

Die Fettsäuren der Sheabutter (von Bassia Parkii) bestehen aus 29,7% und 70,3% Stearinsäure; Palmitinsäure und andere Säuren fehlen (OUDEMANS, *J.* 1 (Wegen des Reichthums an Stearinsäure ein vorzügliches Material zur Kerzenfab

Das Illipeöl (Indien) stammt wahrscheinlich von Bassia latifolia. — A werden aus B. butyracea und B. longifolia Fette gewonnen.

Das Oel der **Baumwollensamen** enthält überwiegend Oelsäure und dane mitinsäure (SLESSOR, *J.* 1859, 366).

Das Oel der **Para-Nüsse** (Bertholletia excelsior) besteht aus den Glycer Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (CALDWELL, *A.* 98, 120).

Das Oel von **Brindonia indica** hält Stearinsäure und Oelsäure (?) (BOUIS, d'O *J.* 1857, 356).

Die **Cacaobutter** besteht vorwiegend aus Stearinsäureglycerid und hält Palmitin- und Oelsäureglycerid (GÖSSMANN, SPECHT, *A.* 90, 126). Die Cac (Samen von Theobroma Cacao — Centralamerika) haben 34—56% Fett, da ranzig wird.

Das **Cocosnussfett** wird durch Pressen der Fruchtkerne der Cocospalme (Co fera — Indien) gewonnen. Es hält an flüchtigen Säuren: Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ säure $C_8H_{16}O_2$ (FEHLING, *A.* 53, 390), Caprinsäure (GOERGEY, *A.* 66, 290) und z von der ersteren Säure, $^2/_5$% von der zweiten und $3^1/_3$% von der letzteren (Ou *J.* 1863, 311); — an nicht flüchtigen Säuren: wesentlich Laurinsäure (OUDEMANS 322), neben wenig Myristin- und Palmitinsäure (GOERGEY; BIZIO, *J.* 1864, 340 Cocosnüsse halten 67,9% Fett (NALLINO, *B.* 5, 731).

Das Fett der Früchte von **Cylicodaphne sebifera** (Java) hält 14% Elaïn u Laurostearin.

Das **Craböl** aus den Samen von Hylocarpus carapa gewonnen, hält Palm glycerid (WONFOR, *J.* 1870, 862).

Das **Crotonöl,** aus den Samen von Croton Tiglium gewonnen, hält die Gly flüchtigen Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, T und einer Säure $C_7H_{12}O_2$ (?) (GEUTHER, FRÖHLICH, *Z.* 1870, 26 und 549; SCHMID DES, *A.* 191, 94), — und der nichtflüchtigen Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure säure, Myristinsäure und Oelsäure (SCHLIPPE, *A.* 105, 9). — Das Crotonöl, inne genommen, wirkt heftig purgirend.

Das Fett des **Dikabrotes** (Früchte von Mangifera Gabonensis Aubry — G steht zur Hälfte aus Myristinglycerid und hält daneben Laurinsäure (OUDEMAN 322). — Gewöhnlich wird als Dikafett das Fett der Samen von Irwingia Bar (Gabon) bezeichnet. Die Samen selbst dienen, wie Cacaobohnen, zur Darstell chokoladenartigen Masse.

nöl aus den Samen von Arachis Hypogaea (in den Tropenländern). Die alten 43—50% eines Oeles, das aus den Glycerinverbindungen der Arachin-SMANN, *A.* 89, 1) und Hypogäsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 230) be-endung als Speiseöl, Brennöl, zur Seifenfabrikation.

felfett. Weifse Kartoffeln haben 0,065—0,082% Fett (EICHHORN, *J.* 1852, 521), e und Myristinsäure enthaltend.

lakörnerfett (aus dem Samen von Menispermum Cocculus) hält Oelsäure und , auch Palmitinsäure (?) (FRANCIS, *A.* 42, 254; CROWDER, *J.* 1852, 520).

rfett wird durch Auspressen und Auskochen der Früchte von Laurus nobilis Hält Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (MARSSON, A. 41, 329; GROSOURDI, *J.* 1851, 562).

atalg, von einer in Mozambique wachsenden Pflanze, hält Oleïn und Palmitin. BOUIS, *J.* 1855, 520).

l der **Maïssamen** löst sich vollkommen in Alkalicarbonaten, dabei eine l. Zusammensetzung: C=79,72; H = 11,5% (FRESENIUS, *A.* 45, 127).

löl wird durch Pressen von süfsen oder bittern Mandeln gewonnen. Erstere grössere Ausbeute an Oel (über 50%), welches fast nur aus Trioleïn besteht.

aöle. Die Samen von M. oleïfera Sam. sind sehr ölreich. Das Oel — - wird auf Martinique und Guadeloupe gewonnen. Es enthält Glyceride der Oelsäure und Palmitinsäure (?) (VÖLCKER, *A.* 64, 342). — Im Oele von era fand WALTER, (*A.* 60, 271) Behensäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

n **Myristica**-Arten. Muskatbutter wird durch Pressen der Muskatnüsse M. moschata) gewonnen (Banda-Inseln). Sie enthält flüchtige Bestandtheile üchtige Fette, die nur zum Theil verseifbar sind. Das verseifbare Fett be-lich aus Myristin (PLAYFAIR, *A.* 37, 152).

Fett von M. Otoba (Neu-Granada) hält Myristin, Oleïn und indifferentes ICOCHEA, *A.* 91, 369).

bafett von M. officinalis (Brasilien) wird, wie Muskatbutter, in der Medicin erie verwendet. Die Zusammensetzung dürfte eine ähnliche sein. PECKOLT 7) will aus Bicuhiba-Fett eine besondere Bicuhibinsäure isolirt haben.

öl (Baumöl) wird aus den Früchten von Olea europaea gewonnen. Das durch ng zuerst erhaltene, reinere Produkt heifst Provencer-Oel (Jungfernöl); das ukt, durch heifse Pressung und durch Auskochen der Oliven bereitet, heifst s ist chlorophyllhaltig und daher grün gefärbt. Olivenöl besteht aus den Glyce-elsäure, Palmitinsäure und vielleicht Arachinsäure (HEINTZ *J.* 1857, 353).

l wird aus den Früchten von Elaeis guineensis (Westküste von Afrika) be-enthält Oelsäure, Palmitinsäure, theils frei, theils an Glycerin gebunden OUDET, *A.* 29, 42). — Aus den Samen der Früchte von Elaeis guineensis wird rnöl bereitet. Dasselbe enthält 26,6% Trioleïn, — 33% Tristearin, Tripal-yristin, — 40,4% Trilaurin, Tricaprin, Tricaprylin, Tricaproïn. (OUDEMANS,).

imtalg aus den Fabae pichurim majores (Samen von Nectandra Puchury — Brasilien) hält Laurinsäureglycerid (STHAMER, *A.* 53, 390). Die Samen Parfümerie und wurden früher in der Medicin, als Surrogat der Muskat-zt.

alg, aus den Samen des ostindischen Copalbaumes (Vateria indica) be-reie Fettsäuren: 75% Palmitinsäure und 25% Oelsäure (DAL SIE, *J.* 1877, 954).

. (Raps, Winterraps) wird aus den Samen von Brassica Napus bereitet: — ris D.C. liefert den Sommerraps und daraus das Colzaöl; — Br. Rapa L. Rübsenöl. Br. campestris ist am ölreichsten (die Samen liefern bis zu 40%. e Zusammensetzung der Oele aus Brassica-Arten stimmt überein mit dem der Senfsamen.

söl (Castoröl). Die Samen von Ricinus communis halten 40—45% Oel. Glyceriden der Stearinsäure und Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$ besteht (SAALMÜLLER, SVANBERG, KOLMODIN, *J.* $18^{47}/_{48}$, 564). Bei der trocknen Destillation von ntweicht Akroleïn, es destillirt Oenanthol über, und im Rückstande bleibt Pyro-ylester $C_7H_{13}.C_{18}H_{29}O_2$ (?) (STANĚK, *J.* 1854, 464). Bei der Destillation unter Druck erhält man Oenanthol $C_7H_{14}O$ und eine Säure $C_{11}H_{20}O_2.C_{18}H_{34}O_3$ = $C_{11}H_{20}O_2$ (KRAFFT, *B.* 10, 2035). — Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Oenanthsäure, mit conc. Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Azelainsäure und ARPPE, *A.* 120, 288). — Bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetznatron thylcaprinyl $CH_3.CO.C_8H_{13}$, sekundärer Oktylalkohol $C_8H_{18}O$ und Sebacin-en. — Das Ricinusöl findet nicht nur in der Medicin, sondern auch in der rwendung. Dem Ricinusöle nahe verwandt ist das Oel aus den Samen von **rgans** (Cap Verdische Inseln). Es wirkt heftig purgirend und liefert bei der

, aus den Samen von Cannabis sativa bereitet, trocknet schnell.

ıhnöl wird aus d· Mohnsamen (Papaver somniferum) dargestellt. Gewöhnlich an die Samen von P. nigrum D. C., doch giebt P. album D. C. ein feineres ıalt etwa 50%. Spec. Gew. = 0,9270 bei 15° (CLOËZ). Hält Leinölsäure (OUDE- 58, 304), Palmitinsäure und Stearinsäure, aber weder Myristin-, noch Laurin- ›EMANS, *J.* 1863, 333; vergl. dagegen MULDER, *J.* 1865, 323).

ıssöl wird durch Pressen der von ihrer äufseren Schale befreiten Nüsse (Juglans et. Das kalt gepresste Oel ist kaum gefärbt und wohlschmeckend. Es dient und in der Malerei. Es enthält Leinölsäure, Myristin- und Laurinsäure . 1865, 323).

le Oele trocknen ebenfalls ziemlich rasch ein: Sesamöl, Oel aus den Samen von natronalis, Sonnenblumenöl, Oel aus Pinus sylvestris, vrgl. CLOËZ,

sche Fette. Bestandtheile: HEINTZ, *J. pr.* 66, 17. Elementarzusammen- Fette: SCHULZE, REINECKE, *A.* 142, 191.

ammel	Ochse	Schwein	Hund	Katze	Pferd	Mensch	Butter
76,6	76,5	76,5	76,6.	76,6	77,1	76,6	75,6
12,0	11,9	11,9	12,0	11,9	11,7	11,9	11,9

ıxin ist das Fett einer mexikanischen Coccus-Art (Coccus axin) und besteht ʀceriden der Laurinsäure und Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ (HOPPE, *J.* 1860, 324).

besteht aus den Glyceriden der nicht flüchtigen Säuren: Myristinsäure, re, Stearinsäure und wenig Arachinsäure (HEINTZ) und der flüchtigen ttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure (LERCH, *A.* 49, 212). ilt etwa 88% in Wasser unlösliche Fettsäuren (HEHNER, *Fr.* 16, 145; FLEISCH- ʀH, *Fr.* 17, 287) und 14% mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren (REICHERT, (Nachweis fremder Fette in der Butter).

ıridenfett. *Darstellung.* Durch Ausziehen der Canthariden mit Aether. — Hält ·, Palmitinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden (GÖSSMANN, *A.* 86, 317;

hält Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid und etwas Cholesterin (GOBLEY, *A.*)er Farbstoff scheint mit dem Farbstoff des Blutes verwandt zu sein.

ıntenfett besteht aus 21% Palmitin und 79% Oleïn (FILHOL, JOLY, *J.*

fett hält Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und derselben äuren wie in der Kuhbutter (GOTTLIEB, *A.* 57, 34).

elfett besteht wesentlich aus Stearin und, zum kleinern Theile, aus Palmitin HEINTZ).

nwachs (Adipocire). Bildet sich beim Verwesen von Thierkörpern in feuchtem ·eht aus freien Fettsäuren: Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (GREGORY, WETHERILL, *J.* 1855, 517). — Nach EBERT (*B.* 8, 775) besteht Leichenwachs ıus Palmitinsäure und hält daneben Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Oxymargarin- $_4O_3$.

henfett hält vorwiegend Palmitin, daneben Stearin und Oleïn (weniger als lfett) (HEINTZ).

alg hält ebenso viel Oleïn wie Hammelfett. Der Gehalt an Palmitin und ,t in der Mitte zwischen jenem im Menschen- und Hammelfett (HEINTZ).

ineschmalz hält Palmitin, Stearin und Oleïn.

·tt der **Seeschildkröte** hält Palmitin und Oleïn, aber kein Stearin (LINCK, 3).

. **Leberthran.** Wird aus den Lebern von Gadusarten (Dorsch = G. Cellarius, · G. Morrhua u. a.) durch Ausschmelzen mit Dampf bereitet, am meisten (Norwegen), ferner in New-Foundland (Nordamerika) und auch in New- ıottland). Der aus frischen Lebern und in niederer Hitze gewonnene Thran ·färbt und am reinsten. Durch stärkeres Erwärmen und Pressen gewinnt man (braungelber) Thran und durch Auskochen der Rückstände mit Wasser die ·n braunen Thran.

berthran besteht zum gröfsten Theil aus Oelsäureglycerid und daneben aus reglycerid. Er enthält aufserdem kleine Mengen von Essigsäure, Buttersäure, ıdtheile und Spuren von Jod und meist auch von Brom (JONGH, *A.* 48, 362). ıın dem Leberthran weder durch Wasser, noch durch Alkohol oder Aether ·rden. Erst nach dem Verseifen kann das Jod in gewöhnlicher Weise nach- ·rden. — Der Leberthran trocknet an der Luft leicht ein.

ischthran durch Auslassen des Wallfischspecks (von Balaena misticetus) be- die Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure.

Der Robbenthran, durch Auslassen des Specks der Robben bereitet (New-Fo land), dient meist als Brennöl.

Delphinthran von Delphinus globiceps, hält Wallrathfett und die Glyceride Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). — Der Thran von Delp phocaena (Meerschwein) hält ebenfalls Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVR Der Thran aus der Leber des Haifisches (Squalus maximus) scheint keine Oelsäu enthalten, wohl aber ziemlich viel Jod (RONALDS, *J.* 1852, 520).

Wallrathöl findet sich, mit dem Wallrath, in einer Höhlung des Kopfes Potfisch (Physeter macrocephalus). Das direkt ausgelassene Oel scheidet an der den gelösten Wallrath ab. Wallrathöl liefert beim Verseifen nur sehr wenig Gly Es enthält wesentlich Physetölsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Valeriansäure und eine kleine Menge festen, fetten Säure (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 185).

Industrie der Fette.

Gewinnung der Oele. Die Samenöle werden vermittelst hydraulischer Presse den zerquetschten oder gepulverten Samen dargestellt. Sehr schleimreiche Samen das Oel nur langsam ab und müssen deshalb vorgewärmt werden. Das „kalt geschla Oel („Jungfernöl") ist das erste und reinste Produkt. Die Presskuchen pflegt man, Zusatz von etwas Wasser, zu zermahlen und nach einer Vorwärmung abermals zu pr Auf diese Weise wird das zweite, weniger reine, Produkt erhalten.

Durch die besten Pressen lässt sich nie alles Oel aus den Samen gewinnen. bleiben 6%, oft auch 10—15%, Oel in den Pressrückständen zurück. Es erscheint rationeller die Oele auf chemischem Wege, durch Extraktion mit Schwefelkohl (oder auch Petroleumäther), zu gewinnen. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abde und liefert unmittelbar ein viel reineres Oel, da der Schwefelkohlenstoff harzige und schl Substanzen nicht aufnimmt. Die extrahirten Rückstände werden durch Erwärme Schwefelkohlenstoff befreit und dienen zur Viehfütterung. Natürlich müssen die vorher gehörig zerkleinert werden. Je trockner dieselben sind, um so leichter erfol Extraction. Die Ausbeute an Oel ist die theoretische.

Raffiniren der Oele. Die (namentlich durch Pressen bereiteten) Oele ent stets Farbstoffe, schleimige Substanzen und Albuminate, beigemengt, deren Geg sehr störend ist, wenn die Oele zum Brennen dienen sollen. Für gewöhnlich ge die Oele mit einer kleinen Menge Vitriolöl (etwa 1%) zu schütteln, um die Unreini niederzuschlagen. Das Oel wird dann gewaschen (unter Zusatz von Kalk oder Sod nöthigenfalls filtrirt.

Beim Raffiniren mit Vitriolöl kann es geschehen, dass die Schwefelsäure si dem Oele verbindet und dann im gewaschenen Oele zurückbleibt. Ein solches Oel neutral, aber durch Wärme und Feuchtigkeit tritt eine Zerlegung ein: die Schwef wird frei und greift dann Metalle an. Besonders in Schmierölen ist die Gegenwa gebundener Schwefelsäure sehr gefährlich. Es ist deshalb vorgeschlagen worden der freien Schwefelsäure, ein Gemenge von Kaliumdichromat und Schwefelsäur Chlorzinklösung anzuwenden. Auch durch partielle Verseifung mit Alkalien soll die Unreinigkeiten aus rohem Oele leicht entfernen lassen.

Bleichen der Oele. Die meisten Oele bleichen beim Stehen am Lichte und Luft. Da eine solche Bleichung nur langsam verläuft, so zieht man es vor, di (z. B. Palmöl) kurze Zeit auf 240° zu erhitzen, oder man behandelt sie mit chem Mitteln (Braunstein und Salzsäure, $K_2Cr_2O_7$ und HCl u. s. w.).

Talg wird durch einfaches Ausschmelzen gewonnen. Da sich hierbei stets erträglicher Geruch verbreitet, so nimmt man das Ausschmelzen in geschlossenen vor und leitet die entweichenden Gase in eine Feuerung. Man operirt über freiem oder wendet gespannten Dampf an. Das Reinigen des Talges — die Läuter erfolgt durch Umschmelzen in Wasser. Wäscht man Talg mit heifser Sodalösu wird ihm fast aller Geruch benommen (weil die freien Fettsäuren dadurch werden). Derselbe kann dann als Speisefett (Kunstbutter) benutzt werden.

Stearinfabrikation. Zur Darstellung von Kerzen sind nur Substanzen nügend hohem Schmelzpunkt geeignet. Aus leicht schmelzbaren Fetten werden durch Verseifung feste Fettsäuren (besonders Stearinsäuren und auch Palmitinsäu reitet. Je stearinreicher ein Fett ist (z. B. Hammeltag) oder je weniger es Oelsäu hält, um so brauchbarer ist es für die Darstellung von Stearinsäure. Die am allgem angewandten Materialien sind Talg und Palmöl. Auch die Sheabutter ist e empfehlenswerther Rohstoff.

Die Zerlegung der Fette geschieht meist nach 2 Methoden: 1) durch Verseif Kalk unter Hochdruck und 2) durch Verseifen mit Schwefelsäure. Das erste Ve

; eine schönere Waare, verlangt aber einen reineren Rohstoff. Zur Verseifung mit
efelsäure können auch unreine Fette verwendet werden.

) *Verseifen mit Kalk*. Das Fett wird mit 2—4% Kalk (als Kalkmilch) in ge-
senen Cylindern durch eingeleiteten Dampf auf etwa 172° erhitzt. Dadurch erfolgt
erseifung des Fettes wesentlich durch Wasser: es werden freie Fettsäuren und nur
fettsaurer Kalk gebildet, den man durch Schwefelsäure zerlegt.

ie freien Fettsäuren werden zunächst einer Waschung mit warmer verdünnter
efelsäure und dann mit Wasser unterworfen. Hierauf bringt man sie in flachen
n zum Erstarren und presst sie in vertikalen, hydraulischen Pressen, bei ge-
licher Temperatur. Darauf folgt das Pressen in horizontalen, erwärmten Pressen.
resskuchen werden durch Abschaben gereinigt, in säurehaltigem Wasser und dann
nem Wasser umgeschmolzen.

) *Verseifen mit Schwefelsäure*. Das Fett wird mit 6—10% Schwefelsäure
10—115° erhitzt und dann mit Wasser gekocht, um die gebildeten Sulfonsäuren zu
ren. Die abgeschiedenen Fettsäuren entwässert man und destillirt sie mit über-
n Wasserdampf. Anfangs gehen feste Säuren über, welche direkt zum Kerzen-
n tauglich sind, später folgen breiige Gemenge, die man durch Pressen trennt.

ie Stearinsäure erstarrt nach dem Schmelzen grofsblättrig. Um diesen Misstand
Giefsen der Kerzen zu vermeiden, mischt man dem Stearin meist Paraffin bei.
iefsen selbst erfolgt in continuirlich wirkenden Maschinen. Auch das gleichmäfsige
neiden und Bürsten der Kerzen wird durch Maschinen besorgt. Ein kurzes Aus-
der Kerzen an Licht und Luft genügt, um sie vollends zu bleichen. — Die Dochte
n vorher mit Phosphorsalz ($Na.NH_4.HPO_4$) getränkt. Dadurch schmilzt die Docht-
leichter zusammen und fällt dann beim Abbrennen des zur Seite gebogenen
es leicht ab. Die Darstellung der **Talgkerzen** im Grofsen geschieht wie bei
tearinkerzen. Im Kleinbetriebe wird aber noch vielfach das „Ziehen" angewendet,
er Docht wird wiederholt in geschmolzenen Talg getaucht. — Die bei der Stearinfabri-
als Nebenprodukt erhaltene **Oelsäure** wird zum gröfsten Theile auf Seife verarbeitet.
as **Wachs** eignet sich, seiner Klebrigkeit wegen, nicht zum Giefsen. Man pflegt
b Wachskerzen durch „Angiefsen" herzustellen, d. h. die Dochte werden mit
getränkt und dann abwechselnd von oben und unten mit Wachs übergossen.
lich werden sie mittelst eines Rollbrettes glatt gerollt. — Die dicken Altarkerzen
n ebenfalls mit dem Rollbrett hergestellt. — Die dünnen **Wachsstöcke** erzeugt
urch Hindurchziehen des Dochtes durch geschmolzenes Wachs und dann durch ein
en. Dieses Hindurchziehen wird mehrere Male wiederholt.

lycerin. Bei der Verseifung der Fette durch Schwefelsäure wird ein Theil des
ins zersetzt, während der Rest in stark gefärbtem, schwer zu reinigendem, Zustande
n wird. Für die Darstellung von Glycerin ist es daher vortheilhafter, die Fette
überhitzten Wasserdampf, unter Zusatz von Kalk, zu zerlegen. Der gelöste Kalk
urch CO_2 gefällt und die Lösung durch Thierkohle entfärbt. Das Eindampfen
ssrigen Glycerins geschieht erst in offenen Gefäfsen, dann aber im Vacuumapparat,
erluste durch Verflüchtigung zu vermeiden. Eine **völlige** Reinigung des Glycerins
t nur durch eine Destillation, welche durch überhitzten Wasserdampf ausgeführt wird.

eife. Die Alkalisalze der Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt (Palmitinsäure,
säure, Oelsäure) werden als „Seifen" bezeichnet. Sie haben die Eigenschaft, durch
Wasser eine theilweise Zersetzung in freies Alkali und ein saures Salz zu erleiden.
reie Alkali wirkt lösend auf fettartige Körper und entfernt dadurch anhaftende Un-
keiten, welche dann durch das saure Alkalisalz (den Schaum) eingehüllt werden.
as **erklärt** sich die Wirkung der Seife beim Waschen. Es ist klar, dass jedes
salz, welches in ähnlicher Weise durch Wasser zerlegt wird, bis zu einem gewissen
, die Seife ersetzen kann (z. B. Wasserglas). Hierher gehört auch die Wirkung
lkalisch reagirenden Soda oder der Potasche beim Waschen. — Die kein freies
enthaltende Seife zieht keine Kohlensäure aus der Luft an; infolge ihres Ver-
s zu Wasser ist die Seife eine fortwährende Quelle von freiem Alkali. — Nach
x (*J.* 1873, 1060) zieht kaltes Wasser aus Talgkernseife zunächst die Salze der
en Fettsäuren und dann jene der festen Fettsäuren aus. Die fettsauren Erden
in Wasser unlöslich. Deshalb kann zum Waschen kein hartes Wasser benutzt
n, weil die Kalk- und Magnesiasalze des Wassers mit der Seife sofort fettsaures
m oder Magnesium unlöslich niederschlagen.

ie Seifen werden vorzugsweise mit Natron bereitet; die Kaliseifen sind weich und
sser leichter löslich als die Natronseifen. Versetzt man die Lösung einer Kali-
mit Kochsalz, so tritt sofort Umsetzung in Natronseife und Chlorkalium ein. In
ol lösen sich die Seifen unzersetzt.

Das Rohmaterial für die Seifenfabrikation bilden Talg, Palmöl, Cocosöl, Ba und die in großer Menge als Nebenprodukt gewonnene Oelsäure der Stearinfabr Natronseife mit 20—25% Wasser heißt Kernseife. Seifen mit größerem Wasserg (bis zu 60 und 70%) nennt man gefüllte Seifen.

Die Talgkernseife ist als die beste Seife zu bezeichnen, weil sie sich leicht constanter Zusammensetzung und rein erhalten lässt. Man stellt sie dar durch Ko von Talg mit Natronlauge. Nach erfolgter Zerlegung des Fettes giebt man Koch hinzu und bewirkt dadurch das „Aussalzen" der Seife, d. h. die Trennung der Seife der Lauge (Unterlauge). Die glycerinhaltige Unterlauge wird abgelassen und die S nach dem Zusatz von frischer Lauge eingedampft d. h. „auf den Kern gesotten". heiße Seifenmasse kommt dann in viereckige, zerlegbare Holzkästen, in welchen langsam erstarrt. Vorher ist der Seife Eisenoxyd oder Braunstein zugesetzt worden, die Seife zu marmoriren. Der Zweck des Marmorirens war, dem Käufer eine Gara für die Zusammensetzung der Seife zu liefern, insofern bei großem Wassergehalt d Seife das Marmoriren nicht gelingt. Durch Zusatz von Cocosöl und auch von Palm zum Talg gelingt es aber doch eine große Menge Wasser in die Seife einzuführen. erstarrten Seifenblöcke werden durch starken Messingdraht in Stücke (Riegel) zerschnitt

In Marseille stellt man Natronseife durch Kochen von geringen Sorten Bau dem etwas Mohnöl u. s. w. zugesetzt wird, dar. Die freie Oelsäure der Stearinfabr kann schon durch Soda in Seife übergeführt werden. Zur Darstellung von me cinischer Seife (Sapo medicatus) werden 1000 Thle. Provenceröl mit 600 Thln. Natr lauge (spec. Gew. = 1,333) und 300 Thln. destillirtem Wasser so lange auf dem Wa bade erhitzt, bis ein homogener, durchsichtiger Seifenleim entsteht. Dann verd man mit 2500 Thln. heißem, destillirtem Wasser, versetzt mit einer filtrirten Lö von 300 Thln. NaCl in 900 Thln. Wasser und kocht unter Umrühren über freiem F bis eine Abscheidung der Säure erfolgt. Nach dem Erkalten hebt man die Seife spült sie mit Wasser ab, presst sie und trocknet bei gelinder Wärme.

Harzseife. Colophonium und Fichtenharz verbinden sich leicht mit Alkalien zerlegen sogar die Alkalicarbonate. Die erhaltenen Seifen sind aber weich. Man st deshalb nicht reine Harzseifen dar, sondern versetzt Talg- oder Palmölseife mit Harz

Die Schmierseife ist eine sehr unreine Seife, gebildet durch Kochen von (n trocknenden) Oelen (Hanf-, Rüb-, Leinöl...) mit Kalilauge. Ein Aussalzen kann angewendet werden, und es bleibt daher in der durch Kochen eingedickten Seife Glycerin sowie das überschüssige Kali zurück.

Transparente Seifen werden durch Auflösen trockner Talgseife in Alkohol reitet. Die nöthigenfalls durch Abdestilliren concentrirte Lösung lässt man gut sitzen und bringt sie in Formen zum Erstarren, nachdem man vorher die erforderl Riechstoffe, in Alkohol gelöst, zugesetzt hat. Die frisch bereitete Transparentseife undurchsichtig; erst wenn nach einiger Zeit aller Alkohol verflüchtigt ist, wird Seife durchsichtig.

Die Toilettenseifen werden aus fertiger, guter Natronseife bereitet, oder man sie auf kaltem Wege dar. Im ersteren Falle wird die Seife mit wenig (parfümirtem) Wa geschmolzen, dann die Farbe und zuletzt der Riechstoff zugesetzt. Die erkaltete Seife zerschnitten und in Formen gepresst. Um nicht an Riechstoffen zu verlieren, pflegt man die Seife zu zerkleinern (hobeln) und kalt mit den Riechstoffen zu vermengen. Die parfü Seife wird geformt und gepresst. Bei der Verseifung auf „kaltem Wege" mischt geschmolzenen Talg mit Natronlauge, lässt das Gemenge einige Zeit in der Wärme einander einwirken und mischt dann Farb- und Riechstoffe hinzu. Die Seife ko hierauf in die Kühlformen. Sie enthält leicht freies Alkali, sowie unverseiftes Fett.

Außer den fettsauren Alkalien finden auch andere fettsaure Salze eine ausgedeh Anwendung in der Technik: die fettsaure Thonerde zum Wasserdichtmachen von Gewe — das fettsaure (ölsaure) Blei als Pflaster in der Medicin.

Analyse der Seifen: Bestimmung des Wassers, des fettsauren Alkalis, des f Alkalis, des unverseiften Fettes, des Glycerins. LÖWE, *Fr.* 19, 112.

Kunstbutter. Talg wird, unter Zusatz von Wasser und etwas Potasche, gesch und das colirte Fett gepresst. Das abgepresste, leicht schmelzbare (bei 20—22°) Pro heißt Oleomargarin. Man mengt es mit Wasser, Milch und Kuheutern und sch es in Butterfässern. Die erhaltene Butter wird gefärbt und nöthigenfalls parfü Der Pressrückstand wird als Stearin an Stearinfabriken verkauft.

Wachsarten.

Bienenwachs. Besteht aus wechselnden Mengen von Cerotinsäure (in Al löslich) und palmitinsaurem Myricyl (in Alkohol unlöslich). Zum Brennen e sich nur ein wenig gefärbtes Wachs. Das rohe Wachs wird deshalb gebleicht, i

unächst durch Umschmelzen in Wasser reinigt und dann zu dünnen Blättern Diese werden, mit Wasser übergossen, der Sonne ausgesetzt. Dadurch enth nur die äußeren Schichten des Wachses. Man muss deshalb die Masse um-, wieder bändern und auf's neue dem Lichte aussetzen. Eine solche Naturiht nur langsam vorwärts; sie soll bedeutend beschleunigt werden, wenn das rher mit Terpentinöl zusammengeschmolzen wird. Eine Bleichung durch Chlor ausführbar, weil Chlor auf das Wachs zersetzend (substituirend) einwirkt. Sie er durch Thierkohle. — Spec. Gew. des Wachses = 0,965—0,969. Schmelzp.: Eine gewöhnliche Verfälschung des Bienenwachses ist mit Paraffin oder Ceresin r Ozokerit). Die Gegenwart von Paraffin kann leicht durch rauchende Schwefelhgewiesen werden, welche in der Wärme das Wachs verkohlt, auf Paraffin t einwirkt (LANDOLT, *J.* 1861, 876).

nzenwachs. Das vegetabilische Wachs findet sich meist in Form eines Ueberder Oberhaut der Stengel, Blätter oder Früchte. Es entsteht in der Membran rmiszellen, und zwar hauptsächlich in der Cuticula und den Cuticularschichten. itliche Pflanzenwachs besteht, wie das Bienenwachs, aus zusammengesetzten nwerthiger Alkohole. Da aber häufig feste Pflanzenfette ebenfalls als „Wachs" werden (z. B. Myricawachs), so ist leicht zu begreifen, dass es auch Wachst, die aus Fettsäureglyceriden bestehen.

aubawachs. Findet sich auf der Oberfläche der Blätter der Carnaubapalme cerifera (Brasilien) und wird durch einfaches Schütteln derselben gewonnen. n gleichen Zwecken wie das Bienenwachs. Hält an Säuren gebundenen Myricyl- $_{30}H_{62}O$, einen bei 78° schmelzenden Körper und einen bei 105° schmelzenden r aus Aether in kleinen Klümpchen krystallisirt (STORY-MASKELYNE, *J.* 1869, ERLING, *A.* 183, 344).

hinesische Insektenwachs stammt von einem andern Insekt als die Biene. : fast aus reinem Cerotinsäurecerylester $C_{27}H_{55}.C_{27}H_{53}O_2$ (BRODIE, *A.* 67, 199). Wachs von **Ficus gummiflua** (in Java als Beleuchtungsmaterial dienend) beentlich aus einem in kaltem Aether leicht löslichen Bestandtheil $C_{14}H_{30}O$ und) des darin schwer löslichen Isocerylalkohols $C_{27}H_{56}O$. Beide Körper verhalten olartig, entwickeln mit PCl_5 Salzsäure und geben mit Chloracetyl Acetate. Bei en Destillation des Wachses gehen flüssige Verbindungen und eine krystallisirte, ge Substanz $C_6H_{12}O$ über, (KESSEL, *B.* 11, 2112).

nisches Wachs wird durch Pressen der Samen von Rhus succedanea bereitet. ein billiges Surrogat des Bienenwachses. Hält Palmitinsäure und Glycerin , *A.* 43, 343).

awachs (Myrthenwachs) wird durch Auskochen der Beeren von Myrica ordamerika) mit Wasser bereitet. Auch andre Myricaarten (M. caracassana nada; M. quecifolia ... — am Cap) dienen zur Darstellung von Myrthenwachs. g wie Bienenwachs, ist aber weniger dehnbar und weniger klebend. — Schmelzp.: - $^4/_5$ des Wachses lösen sich in siedendem Alkohol und bestehen aus Palmitinwenig Laurinsäure. Das in Alkohol unlösliche Fünftel besteht aus palmitinycerin (MOORE, *J.* 1862, 506).

nwachs. Bildet sich auf der Samenkapsel des Mohns, nachdem die Blumenefallen sind. Die Lösung des Opiumwachses in Chloroform scheidet bei + 10° äurecerylester ab, und das Filtrat davon giebt beim Abkühlen auf — 10° on Palmitinsäurecerylester $C_{27}H_{55}.C_{16}H_{31}O_2$ (HESSE, *B.* 3, 637).

XXXII. Vieratomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

ohlensäureester $C(OC_2H_5)_4$. S. Kohlensäureester.

alkohol $C_2H_6O_4 = C_2H_2(OH)_4$.

alacetal (Aethintetr äthyläther) $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bil-* Dichloracetal (S. 240) und Natriumalkoholat (PINNER, *B.* 5, 151). — Flüssig. 0°. Unlöslich in Wasser.

ndichlordiacetin $C_6H_8Cl_2O_4 = C_2H_2Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Acetylen und Chlor $C_2H_3O_2.Cl$ (PRUDHOMME, *Z.* 1870, 379). — Flüssig: Siedep.: 120° bei

t (Erythroglucin, Phycit) $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$.

Vorkommen. In einer Alge (Protococcus vulgaris) (LAMY, *A. ch.* [3] 35, 138;
— *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin (das in mehreren Flechten vorkommt)
β-Erythrin mit Baryt oder Kalk (STENHOUSE *A.* 68, 78). — *Darstellung.* Man
die Flechten (Roccella tinctoria und Roccella fuciformis) kalt mit verdünnter Kalkmilc
und fällt mit Salzsäure Erythrin. Der gallertartige Niederschlag wird gut gewaschen u
Stunden lang mit Kalkmilch gekocht. Man filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit CO_2 un
zum Syrup ein, den man hierauf mit Sand vermischt. Durch Aether wird dem Rückst
Orcin entzogen. Den wässrigen Auszug des Sandes fällt man aus conc. Lösung mit
wäscht den gefällten Erythrit mit kaltem Alkohol, löst in Wasser und entfärbt mit T
(HOFMANN, *B.* 7, 512). LUYNES (*A. ch.* [4] 2, 339) wendet die Flechte Roccella
an und bewirkt die Zerlegung mit Kalk im geschlossenen Cylinder unter Druck bei 15

Krystallisirt leicht in quadratischen Prismen, wenn man die conc. heiße,
Lösung mit $^1/_5$ Vol. Alkohol versetzt. Schmilzt bei 112° (LAMY) und verflüchtigt sich i
Temperatur, zum Theil unzersetzt. Spec. Gew. = 1,59 (LAMY); = 1,451 (SCHR
12, 562). Optisch inaktiv. Schmeckt sehr süfs. Löst sich sehr leicht in Wass
in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. — Gährt nicht mit Hefe. Bei der durch Spal
Gegenwart von $CaCO_3$, bewirkten Gährung entstehen Bernsteinsäure und Butte
neben wenig Essigsäure und Capronsäure (FITZ, *B.* 10, 1890) oder Buttersä
Essigsäure, neben wenig Ameisensäure und nur einer Spur Bernsteinsäure (FIT
475). — Verbindet sich direkt mit Säuren. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt
säure, schwache zu Erythroglucinsäure $C_4H_8O_5$. Przibytek (*Ж.* 12, 208
bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure und Mesoweinsäure,
die Oxydation mit Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch nur CO_2 und
säure lieferte. — Mit HJ entsteht sekundäres Butyljodid. — Beim Schmelzen
werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet. — Wird nicht durch Bleiessig gefällt.
nicht eine alkalische Kupferoxydlösung. — Aetzkalk löst sich reichlich in w
Erythrit. Die Lösung gerinnt beim Erhitzen; auf Zusatz von Alkohol fällt ei
verbindung des Erythrit nieder (LUYNES). — Bei der Destillation von Erythrit
Ameisensäure entsteht zunächst ameisensaurer Erythrit, der bei 230° in CO_2
Ameisensäureester des Butinglykols $C_4H_6(OH)_2$ zerfällt. $C_4H_{10}O_4 + CH_2O_2 = C_4H_6($
$= 2H_2O$.

Dichlorhydrin $C_4H_8Cl_2O_2$. *Bildung.* Bei 100stündigem Erhitzen von Ery
12—15 Thln. conc. Salzsäure auf 100° (LUYNES) oder besser auf 120—130° (PRZIB
13, 171). — Kleine Krystalle (aus Aether). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. S
124—125° (P.).

Tetrachlorid $C_4H_6Cl_4$. *Bildung.* Aus Erythrit und PCl_5 (HENNINGER, *Bl*
Identisch mit Butinchlorid (S. 339).

Dibromhydrin $C_4H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Erythrit und conc. HBr
(CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Krystalle. Unlöslich in Wasser. Schmelzp. 130

Nitroerythrit $C_4H_6(NO_3)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Erythrit in
haltene, rauchende, Salpetersäure. Durch Zugießen von gleich viel conc. Schw
wird die Verbindung ausgefällt (STENHOUSE, *A.* 70, 226.) — Große Blätter (aus
Unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 61°. Detonirt durch den Schlag.
mit alkoholischem Schwefelammonium wieder Erythrit (STENHOUSE, *A.* 130, 30

Dinitrodichlorhydrin $C_4H_6(NO_3)_2Cl_2$. *Bildung.* Das Dichlorhydrin wi
Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. conc. Schwefelsäure ei
(CHAMPION). — Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 60°.

Dinitrodibromhydrin $C_4H_6(NO_3)_2Br_2$. *Darstellung.* Wie die Chlorve
(CHAMPION). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 75°.

Erythritschwefelsäure $C_8H_{11}O_5(SO_3H)_3$. *Bildung.* 1 Thl. Erythrit
20—30 Thln. conc. Schwefelsäure auf 60—70° erhitzt (HESSE, *A.* 117, 329). — Dr
Säure. — $Ca_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$. Zerfließliches Pulver. Etwas löslich in Alkohol.
bei 105° unter Abscheidung von Gyps. — $Ba_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$. Leicht in Wasse
Pulver. — $Pb_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 12H_2O$. Zäher Syrup, erstarrt beim Uebergießen mi
krystallinisch. Die so gefällten Krystalle verlieren das Krystallwasser über Schwefelsä

Erythrittetraschwefelsäure $C_4H_{10}S_4O_{16} = C_4H_6(HSO_4)_4$. *Bildung.* Au
und Schwefelsäurechlorid $(OH)SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 7). —
fließliche, kleine Prismen. Zerfällt bei längerem Digeriren mit Wasser in Ery
Schwefelsäure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $K_4.C_4H_6S_4O_{16}$
Sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem
sich nicht bei 100°. — $Ba_2.C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser u

Die Verbindungen des Erythrits mit organischen Säuren entstehen beim Erhitzen ...lben mit den Säuren auf 200—250° (BERTHELOT, Chimie organ. fondée sur la syn... 2, 224).

Monostearat $C_{22}H_{44}O_5 = C_4H_9O_3(C_{18}H_{35}O_2)$. Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich ...ether.

...exinalkohol $C_6H_{14}O_4$.

Dichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_2 = \begin{matrix}CH_2.CH(OH).CH_2.Cl \\ CH_2.CH(OH).CH_2.Cl\end{matrix}$(?). *Bildung.* Aus Diallyl (C_6H_{10}), unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 7, 415). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. ...,4 bei 7°. Nicht destillirbar. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol Aether.

XXXIII. Fünfatomige Alkohole.

...ercit $C_6H_{12}O_5$. (PRUNIER, *A. ch.* (5) 15, 1; HOMANN, *A.* 190, 282). *Vorkommen.* ...n Eicheln (BRACONNOT; DESSAIGNES, *A.* 81, 103). — *Darstellung.* Die zerkleinerten ...ln werden mit kaltem Wasser erschöpft und der wässrige Auszug im Vacuum, bei höch... 40°, verdunstet. Man fügt dann Bierhefe hinzu, zur Zerstörung des beigemengten Zuckers ...AIGNES, *J.* 1854, 628), und fällt Gerbstoffe u. s. w. durch Bleiessig aus. Das Filtrat be...lt man mit H_2S und verdunstet zur Krystallisation. Der ausgeschiedene Quercit wird aus ...chem Alkohol umkrystallisirt. Sind demselben Mineralsalze beigemengt, so muss er aus ...nter Salzsäure umkrystallisirt werden. (P.)

Monokline Prismen. (SENARMONT, *J.*, 1857, 505). Spec. Gew. = 1,5845 bei 13° (P.). ...elzp.: 225° (P.). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = +24,16°$. — 100 Thle. der wässrigen Lösung ...n bei 12° 9% und bei 20° 11% Quercit. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in ...n Alkohol, etwas löslich in heißem Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Quercitlösung bei 20° (P.).

Thle. Quercit in 100 Thle. Lösung	Spec. Gew.	Thle. Quercit in 100 Thle. Lösung	Spec. Gew.
2,0	1,0136	9,13	1,0436
4,8	1,0237	11,26	1,0488
6,41	1,0311	11,40	1,0543
8,09	1,0394	12,40	1,0558

Quercit verliert bei 100° langsam Wasser und geht in einen Körper $C_{24}H_{44}O_{19}$ über. ...rt man Quercit bei 20 mm auf etwa 240°, so zerfällt er in Wasser und ein nadel...ges **Sublimat** $C_{12}H_{22}O_9$. Dasselbe schmilzt bei 228—30°, löst sich viel weniger in ...er als Quercit, ist in Alkohol wenig löslich und unlöslich in Aether. Der bei höch... 250° erhaltene Retortenrückstand entspricht der Formel $C_{24}H_{44}O_{19}$ und enthält eine ... Menge **Quercitan**. — Erhitzt man den Quercit weiter (im Vacuum) auf 280—290°, ...blimiren Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$, Chinon und Hydrochinon, und zugleich entstehen ...n Tafeln krystallisirender Körper (Schmelzp.: 101—102°), ein bei 215° schmelzender ...ger Körper und vielleicht Pyrogallol (P.). — Von Salpetersäure wird Quercit zu ...säure oxydirt. Beim Erhitzen mit Kali auf 225—240° bilden sich, unter Wasserstoff...ckelung, Chinon, Hydrochinon, CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure und vielleicht Malon- und Essigsäure (P.). — Beim Behandeln von Quercit mit Braunstein und Schwefel... entsteht Chinon. — Bei längerem Kochen von Quercit mit Jodwasserstoffsäure ...p.: 127°) werden Benzol, Phenol, Hexan, Chinon und Hydrochinon gebildet (P.). Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) scheint bei 100° Quercitbromhydrin zu ...ben. Erhitzt man das Gemenge auf 160—165°, so erhält man Phenonchinon, ge...te Chinone $C_6H_3P^-O$. und $C_6HBr_3O_2$, Phenol u. a. — Bierhefe ist auf Quercit ... Wirkung. In Ge...art eines Schizomyceten und Calciumcarbonat erfolgt aber ...ng und Bildung von Buttersäure, jedoch nicht von Alkohol (FITZ, *B.* 11, 45).

$C_6H_{12}O_5.CaSO_4 + 2H_2O$. Krystallwarzen, wenig löslich in schwachem Alkohol. Hält

bei 100° $1H_2O$ zurück (P.). — $2C_6H_{12}O_5.BaO + 2H_2O$. Amorph, löslich in Alkohol u Wasser (D.).

Quercitan $C_6H_{10}O_4$. *Bildung*. Beim Verseifen von salzsaurem Quercitan C_6H_9O mit Baryt (PRUNIER). — Nicht krystallisirbar. Löslich in Wasser und in absolutem Alkol unlöslich in Aether.

Quercitchlorhydrine. Bei 10—12stündigem Erhitzen von Quercit mit viel üb schüssiger, bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° entsteht keine salzsaure Quercitv bindung (H.).

Monochlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung*. Entsteht in sehr kleiner Menge bei m tägigem Erhitzen von Quercit mit conc. Salzsäure auf 100°. — Man verdunstet die Lös bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, und erhält zunächst eine Krystallisation Quercit. Die Mutterlauge schüttelt man mit Aether und erhält beim Verdampfen d selben körnig-krystallinisches Monochlorhydrin (P.). — Schmelzp.: 198—202°. Löslich Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol.

Salzsaures Quercitan $C_6H_9ClO_3$. *Bildung*. Entsteht neben Quercitmonoch hydrin. — Die wässrige Lösung, aus welcher durch Aether das Monochlorhydrin an zogen wurde, reinigt man durch Schütteln mit Chloroform und verdampft sie dann Trockne. Den Rückstand löst man in absol. Alkohol (P.). — Zähe Masse, unlöslich in Aet löslich in absol. Alkohol. Schmeckt sehr süfs. Zerfliefslich. Geht beim Behandeln Baryt in Quercitan über.

Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_2$. *Bildung*. Bei 12stündigem Erhitzen von Quercit conc. Salzsäure auf 120—140° (P.). — Vom Produkte destillirt man $^4/_5$ ab, verdünnt Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 1

Pentachlorhydrin $C_6H_7Cl_5$. *Bildung*. Beim Erhitzen des Trichlorhydrins mit Sa säure (P.). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Löslich in Alkohol, Aether u Benzol.

Pentanitrat $C_6H_7(NO_3)_5$. *Darstellung*. Man trägt 1 Thl. Quercit allmählich in Gemisch von 4 Thln. höchst conc. Salpetersäure und 10 Thln. Schwefelsäure ein, giebt noch überschüssige Salpeterschwefelsäure hinzu und verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser. reinigt den Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (HOMANN). — H Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. Verp beim Erhitzen. Giebt beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub a Stickstoff als Ammoniak ab.

Quercitschwefelsäure. *Bildung*. Beim Erwärmen von Quercit mit conc. Schwe säure im Wasserbade (SCHEIBLER, *B.* 5, 845). — Die freie Säure krystallisirt nicht. Salze sind firnissartig und in der Wärme beständig. Erhitzt man das Baryumsalz Wasser im Rohr auf 120—125°, so fällt $BaSO_4$ aus und aus der Lösung kann ei Nadeln oder Prismen krystallisirender Zucker ($C_6H_{14}O_6$?) erhalten werden, der verschie von Quercit ist.

Monoacetat $C_8H_{14}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$. *Bildung*. Bei 12stündigem Erhitzen 1 Thle. Quercit mit 3 Thln. Eiessig auf 120°. Man neutralisirt das Produkt mit und schüttelt mit Aether aus (PRUNIER). — Fest, krystallisirt schwierig.

Diacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung*. Bei 10stündigem Erhitzen 1,6 Thln. Quercit mit 1 Thle. Essigsäureanhydrid und 10—12 Thln. Eiessig auf (HOMANN). — Harte, zerreibliche Masse, löslich in absol. Alkohol.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_9(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung*. Beim Erhitzen von 1 Thle. Qu mit 8—10 Thln. Eiessig und 1—2% Essigsäureanhydrid auf 130—140° (PRUNIER) Amorph, von bitterem Geschmack. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Ae

Tetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung*. Aus 1 Thle. Quercit und 2—3 T Essigsäureanhydrid bei 100° (HOMANN). — Spröder Firniss. Sehr hygroskopisch.

Pentacetat $C_{16}H_{22}O_{10} = C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung*. Beim Erhitzen von 1 Thle. Qu mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf 120° (HOMANN; PRUNIER). — Amorph, sehr b schmeckend. Wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol, leicht in Aether. Entwi beim Erhitzen im Vacuum auf 270—280° Essigsäure und hinterlässt einen Rück $C_6H_9(C_2H_3O)O_4$ (Quercitanmonoacetat?). — Erhitzt man Quercit mit überschüssigem C acetyl auf 100°, so entsteht als Hauptprodukt Quercitpentacetat. Erwärmt man nu 60—80°, so scheint daneben **Chlorhydrintetracetat** $C_6H_7Cl(C_2H_3O_2)_4$ zu entstehen

Monobutyrat $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_{11}(C_4H_7O)O_5$. *Bildung*. Aus Quercit und (2—3 T Buttersäure bei 100—115° (PRUNIER). — Halbfeste Masse. Löslich in Aether, wenig Alkohol und noch weniger in Wasser.

Tributyrat $C_{18}H_{30}O_9 = C_6H_9(C_4H_7O)_3O_6$. *Bildung.* Aus Quercit und 10—15 Thln. Buttersäure bei 150—160° (PRUNIER). — Syrup; löslich in Alkohol und Aether.

Pentabutyrat $C_{26}H_{42}O_{10} = C_6H_7(C_4H_7O_2)_5$. *Bildung.* Aus dem Tributyrat und 8 Thln. Buttersäure bei 180° (PRUNIER). — Bitterer Syrup. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, sehr wenig in Wasser.

Distearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung* Aus Quercit und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, Chim organ. synth. 2, 219). — Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Pinit $C_6H_{12}O_5$. *Vorkommen.* Im Saft von Pinus lambertiana (Californien). Sammelt sich in, durch die Wirkung von Feuer gebildeten, Höhlungen am Fuſse der Bäume an. (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 76). — *Darstellung.* Die rohe Pinitmasse wird in heiſsem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt.

Krystallisirt sehr langsam in Warzen, aus mikroskopischen, undeutlichen Krystallen bestehend. Aeuſserst löslich in Wasser (Unterschied von Quercit), fast unlöslich in absol. Alkohol, etwas löslich in kochendem, gewöhnlichen Alkohol. Fast so süſs wie Rohrzucker. Spec. Gew. = 1,52. Rechtsdrehend. Gährt nicht. Wird von verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien nicht angegriffen. Rauchende Salzsäure ist selbst bei 100° ohne Wirkung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

$C_6H_{12}O_5.2PbO$. Käsiger Niederschlag, der beim Versetzen von Pinitlösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht.

Distearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Pinit und Stearinsäure bei 200—250° (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 216). — Fest.

Tetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$ (?) *Bildung.* Aus dem Distearat und Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT). — Fest, wachsartig.

Alkohol $C_7H_{16}O_6 = C_7H_{11}(OH)_5$. *Bildung.* Das Acetat dieses Alkohols $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$ erhält man beim Behandeln des Tetrabromids von Diallylcarbinolacetat $(C_3H_5Br_2)_2.CH(C_2H_3O_2)$ mit Silberacetat und Essigsäure (SAYTZEW, *A.* 185, 138).

Das Acetat ist ein dicker Syrup, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure in Essigsäure und Anhydrid $C_7H_{14}O_4$. Letzteres ist syrupförmig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

XXXIV. Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$.

Die Alkohole $C_6H_{14}O_6$ nähern sich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ihr allgemeines Verhältniss entspricht dem des Pinits und Quercits. Es sind feste, krystallisirbare, nicht flüchtige Körper, mehr oder weniger leicht in Wasser löslich. Sie sind sehr beständig und vertragen eine Hitze von 200° ohne sich zu zersetzen. Sie gähren nicht mit Hefe, reduciren keine alkalische Kupferoxydlösungen, bräunen sich nicht beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien und werden von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert. Es sind 4 isomere Alkohole $C_6H_8(OH)_6$ möglich:

1. $CH_2(OH)(CH.OH)_4CH_2(OH)$; —

2. $\begin{matrix} C(OH)(CH_2.OH)_2 \\ C(OH)(CH_2.OH)_2 \end{matrix}$; —

3. $(OH)C(CH_2.OH)_2.(CH.OH).CH(OH).CH_2(OH)$; —

4. $CH_2(OH).CH(OH).C{<}^{OH}_{CH(OH)}.CH(OH).CH_2(OH)$.

Mannit $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH_2(OH)$. *Vorkommen.* Ziemlich verbreitet im Pflanzenreiche. Am meisten in der Manna, dem eingedickten Safte der Manna-Esche (Fraxinus ornus L.), der durch Einschnitte in den Baum erhalten wird. [Die Manna, welche den Juden nach ihrer Auswanderung aus Aegypten, als Brod diente, flieſst (nach EHRENBERG) aus den Zweigen von Tamarix gallica var. mannifera EHRENB. (2. B. Moses, 16, 14, 21, 31; 4. B. Mos. 11, V. 7). Sie enthält, nach MITSCHERLICH, einen schleimigen Zucker, aber keinen Mannit. — Die den Juden vom Himmel gefallene Manna rührt von der Mannaflechte (Sphaerothallia esculenta Nees ab Esenb.) her. Dieselbe wächst in Kleinasien, Persien, Nordafrika etc. und wird von den Winden weit fortgeführt. Bei reichlicher Anhäufung derselben entsteht ein Mannaregen. Die Flechte ist essbar].

Mannit findet sich im Sellerie (Apium graveolens L.) (PAYEN, *A.* 12, 60); i alba (MEYER, REICHE, *A.* 47, 234); in Laminaria saccharina u. a. Seegräsern (Sm *A.* 51, 349); in Pilzen (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 49, 293; DÖPPING, SCHLOS *A.* 52, 117); in den Wurzeln von Aconitum Napellus (SMITH, *J.* 1850, 535) Blättern (ROUSSIN, *J.* 1851, 550) und Zweigspitzen (LUDWIG, *J.* 1857, 503) vo vulgaris; in den Oliven (LUCA, *J.* 1861, 740; 1862, 505). Agaricus integer enthält der Trockensubstanz an Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1635). — Im Harn bei üb Wasserzufuhr (STRAUSS, KÜLZ, *Fr.* 16, 135). — *Bildung.* Bei der Milchsäu des Zuckers (LIEBIG, *J.* 1874/78, 466), namentlich wenn man die Flüssigkeit sau lässt (PASTEUR, *J.* 1857, 511). Bei der schleimigen Gährung des Zuckers, wobei Zucker 51,1 Thl. Mannit und 45,5 Thle Gummi liefern (PASTEUR, *J.* 1861, 728). Reduktion von invertirtem Rohrzucker (LINNEMANN, *A.* 123, 136), Glukose (BOU *Bull.* 16, 38) und Levulose (KRUSEMANN, *B.* 9, 1465) durch Natriumamalgam. — *Da* Man kocht den getrockneten Schwamm Agaricus integer wiederholt mit Alkohol aus (— Man löst 1 Thl. Manna in $^1/_2$ Thl. Wasser, klärt mit Eiweiß und filtrirt siedend ausgeschiedene Mannit wird abgepresst, mit kaltem Wasser angerührt, wieder abgepress Thln. heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt (RUSPINI, *A.*

Nadeln oder rhombische Prismen (SCHABUS, *J.* 1854, 627). Spec. Gew. = 13° (PRUNIER, *Bl.* 28, 556); = 1,486 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). — Optisch-inaktiv schwach linksdrehend $[\alpha]_D = -0,25°$. Bei Gegenwart von Borax wird Mannit sta drehend (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 440). In einer Lösung, die in 100 Thln. 10 Thl und 12,8 Thle. wasserfreien Borax enthält, ist $[\alpha]_D = +22^1/_2°$. Bei einem Gehalt Mannit und 8% NaOH ist $[\alpha]_D = -3,4°$ (MUNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 566; v *Bl.* 29, 357). Schmelzp.: 166° (FAVRE, *A. ch.* [3] 11, 76), 164° KRUSEMANN, *B.* 1000 Thle. Wasser lösen bei 18° 15,6 Thle. und bei 23° 18,5 Thle. Mannit (BE A. *ch.* [3] 47, 301); bei 14° 13,0 Thle. (KRUSEMANN); bei 16,5° 16,07 Thle. (W ERLENMEYER, *J.* 1862, 480). 100 Thle. absolut. Alkohol lösen bei 14° 0,07 Thle.; Alkohol (spec. Gew. = 0,8985) bei 15° 1,2 Thle. (BERTHELOT); 100 Thle. Alkol Gew. = 0,905) bei 14° 1,58 Thle. (KRUSEMANN). Unlöslich in Aether. Subli längerem Schmelzen zum Theil unzersetzt. Wird bei 250° wenig verändert, geht in Mannitan $C_6H_{12}O_5$ über. — Von concentrirter Salpetersäure wird Mannit in Zu Oxalsäure (BACKHAUS, *J.* 1860, 522) und Traubensäure (CARLET, *J.* 1861, 3 geführt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitromannit. — Platinmohr oxydi Wasser gelösten Mannit zu Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$. Daneben entsteht Mannitose C Giebt beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure und (BACKHAUS). — Bei der Elektrolyse von, mit verd. H_2SO_4 angesäuertem, Mannit Ameisensäure, Oxalsäure, eine syrupförmige, unbeständige, zweibasische Säure Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen (identisch mit Mannitose?) *A. ch.* [5] 17, 316). — Beim Schmelzen mit Aetzkali werden dieselben Produkt (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton etc.) wie aus R (GOTTLIEB, *A.* 52, 122). — Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das nur mi dämpfen flüchtige Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. Es ist flüssig und HJ schon beim Kochen reducirt. $C_6H_{14}O_6 + 6PCl_5 = C_6H_6Cl_4 + 8HCl + 6PO$ *B.* 12, 1273). Mit PJ_2 wird Jodmethylen CH_2J_2 gebildet (BUTLEROW, *A.* 111, 2 Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhält man sekundäres Hexyljodür (WANKLYN MEYER, *A.* 125, 253). — Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Reducirt, selbst hitze nicht, die Lösungen von $HgCl_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$; reducirt aber S oder Silberacetat (HIRZEL, *A.* 131, 54). — Verbindet sich mit Basen (namentlich E mit Säuren. Verhindert die Fällung von Eisenoxyd etc. durch Alkalien (H. R

Mannit wird von Hefe nicht in Gährung versetzt. Mit faulem Käse und carbonat in Berührung, werden aber CO_2, Wasserstoff, Milchsäure und viel Al bildet (BERTHELOT, *J.* 1856, 664). Bei der Gährung durch faulende Testikel ode entsteht eine Zuckerart ($C_6H_{12}O_6$?), welche der Alkoholgährung (durch Hefe (BERTHELOT). — Bei der Gährung durch Schizomyceten, in Gegenwart von C wenig Ammoniaksulfat, Phosphaten etc., treten Alkohol, Normalbutylalkohol (Fi 281) und Buttersäure, neben Milchsäure, wenig Essigsäure, Capronsäure und Bern auf (FITZ, *B.* 11, 43). In einer Gährung, welche durch einen keulenförmige hervorgerufen wurde, erhielt (FITZ, *B.* 11, 1895) Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure.

Mannitan $C_6H_{12}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit auf 200° ode haltendem Kochen mit rauchender Salzsäure in einem langhalsigen Kolben (B *A. ch.* [3] 47, 306). Es existiren mindestens 2 isomere Modifikationen.

Amorphes Mannitan. Entsteht in den soeben angeführten Fällen. —

efst bei 100° wie Oel. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Schwach rechts drehend (BOUCHARDAT,] 6, 102). Zerfliefst an der Luft. Geht bei längerem Kochen, schneller bei t von Alkali oder Bleioxyd, in Mannit über, doch ist die Umwandlung eine ndige.

ON (*A. ch.* [5] 2, 459) erhitzte 1 Thl. Mannit 2 Stunden lang mit ½ Thl. conc. äure auf 120—125°, sättigte das fortwährend heifs gehaltene Gemisch mit $BaCO_3$ das Produkt mit Alkohol aus. Er erhielt auf diese Weise ein zerfliefsliches, annitan von starkem Drehungsvermögen nach rechts. Es löste sich sehr leicht r und absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Es reducirte nicht Fehling'sche wurde durch Hefe nicht in Gährung versetzt und ging selbst bei mehrstündigem nit verd. Schwefelsäure oder Baryt nicht in Mannit über. Von Salpeterschwefelrde es in explosives, stark rechts drehendes, Nitromannitan übergeführt.

stallisirtes Mannitan. Bleibt das mit Salzsäure bereitete Mannitan einige n einer trocknen Atmosphäre stehen, so erfüllt es sich mit Krystallen, die man syrupartigen Mutterlauge durch Waschen mit 3—4 Vol. absol. Alkohol befreit RDAT). — Monokline Tafeln. Stark rechtsdrehend. Wenig löslich in kaltem Wasser von 15° löst ¼ seines Gewichtes. Geht beim Kochen mit Wasser rasch it über. Augenscheinlich dasselbe krystallisirte Mannitan erhält man in kleiner urch 2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit ¼ Thl. Wasser auf 280°, neben äther $C_{12}H_{26}O_{11}$ (VIGNON). — Man löst den Röhreninhalt in Wasser, filtrirt, t das Filtrat zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 120°. Derselbe wird mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch Mannit abgeschieden wird. Der hinterlässt einen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich beim Stehen Krystalle nitan bilden, deren Abscheidung man durch Zusatz von absol. Alkohol befördert. — talle lösen sich sehr leicht in Wasser und gar nicht in absol. Alkohol. Sie sind htsdrehend. — Beim Erhitzen von Mannit mit wenig Wasser auf 287° entsteht rphes Mannitan, neben Mannitäther (VIGNON). Mannitan verbindet sich beim mit Säuren und liefert zusammengesetzte Aether. Dieselben Aether, und nicht des Mannits, erhält man beim Erhitzen von Mannit mit (organischen) Säuren Diese Aether sind meist amorph, löslich in Aether und zerfallen beim Verrch Alkalien oder Erden in Säuren (resp. deren Salze) und Mannitan, welches e Wirkung der Base theilweise in Mannit übergeht.

nitäther $C_{12}H_{26}O_{11} = (C_6H_{13}O_5)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit Wasser auf 280—287° (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 468). — *Darstellung.* Siehe krys. Mannitan.

s Harz. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend. nicht FEHLING'sche Lösung. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Baryt unverändert. Giebt beim Lösen in conc. Schwefelsäure dieselbe Sulfone Mannitan. Geht beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 295° vollständig in Mannitan über.

nid $C_6H_{10}O_4$ (?). *Bildung.* Wurde nur einmal erhalten beim Erhitzen von nit Buttersäure auf 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 312). — Dicker Syrup, ich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Sehr zerfliefslich. Geht beim n der Luft theilweise in Mannit über. Verbindet sich mit Benzoësäure bei 200° Schwefelsäure bei 100°.

bindungen von Mannit mit Basen. UBALDINI, *A. ch.* [3] 57, 213; HIRZEL, *A.* Mannitkalk. Kalkhydrat löst sich in wässriger Mannitlösung viel leichter als in Wasser der Löslichkeit: BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 173 und *J.* 1856, 636). $3CaO.4C_6H_{14}O_6$. *ung.* Man löst 66 g $Ca(OH)_2$ und 200 g Mannit in 600 ccm Wasser, filtrirt nach und fällt mit Alkohol (von 81%). — Harziger Niederschlag; ist bei 100° wasser- Nach UBALDINI kommt dem Niederschlag die Formel $CaO.C_6H_{14}O_6 + 2H_2O$ zu. t bei 100° alles Wasser und wird durch CO_2 zerlegt. Bei freiwilligem Verdunsten rigen Lösung soll sich erst Mannit, und dann die krystallinische Verbindung $_{14}O_6$ ausscheiden. — $SrO.2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$ (U.); ist vielmehr nach $SrO.4C_6H_{14}O_6$ zusammengesetzt (H.). — $BaO.2C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) (H.). — $C_6H_8Pb_2O_6$. *Bildung.* len von Mannit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und Trocknen des Niederschlages (FAVRE, *Berz. Jahresb.*, 25, 557).

bindungen von Mannit mit Mineralsäuren (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, ichlorhydrin $C_6H_{12}O_4.Cl_2$. *Bildung.* Bei 10—15stündigem Erhitzen auf 100° hl. Mannit mit 15 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure. — Die Lösung wird im über Schwefelsäure und Aetzkalk, verdunstet. Das Dichlorhydrin krystallisirt erst

nach 2—3 Monaten. — Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Dı vermögen: $[\alpha]_D = -3,75°$. Löslich in 22 Thln. Wasser von 14°. Die Lösung w Silberlösung nicht gefällt. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Wasser. Unlö Alkohol und in kaltem Aether.

Mannitanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen voı Mannitdichlorhydrin mit 100 Thln. Wasser. Man neutralisirt mit K_2CO_3, verdam zieht aus dem Rückstande das Chlorhydrin durch Aether aus. — Fest. Kle mengungen verhindern das Festwerden außerordentlich. In jedem Verhältniss l Wasser, Alkohol und kaltem Aether. Stark rechtsdrehend. Verbindet sich m Salzsäure bei 100° zu Mannitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser säure und Mannitan.

Dibromhydrin $C_6H_{12}O_4.Br_2$. Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung l Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heißem Wasser. Wi Kochen mit Wasser rasch zersetzt in HBr und Mannitanbromhydrin, resp. M Geht beim Erhitzen mit rauch. Salzsäure auf 100° in Mannitdichlorhydrin über.

Mannitanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Manni hydrin mit Wasser. In jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Rechtsdrehend.

Pentanitrat $C_6H_9(NO_3)_5O$. *Bildung.* Ensteht, neben Nitromannitan, beim l von Ammoniakgas in eine ätherische Nitromannitlösung (TICHANOWITSCH, *J.* 18(*Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Nit gießt den Aether vom schwarzen, halbflüssigen Bodensatz ab und verdunstet ihn. Erst kr das Pentanitrat, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Mutterlauge wi Wasser Nitromannitan gefällt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 77—79°. Rechtsdrehei pufft schwach beim Erhitzen, stärker durch den Schlag. Löslich in 500 Thln. Wa 60°; in 0,66 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81) bei 12,8°; in 0,76 Thln. Aethei Giebt beim Behandeln mit Schwefelammonium Mannit.

Hexanitrat (Nitromannit) $C_6H_8N_6O_{18} = C_6H_8(NO_3)_6$. *Darstellung.* M gießt in einer Reibschale 1 Thl. feingeriebenen Mannit allmählich mit 5 Thln. Salp (spec. Gew. = 1,5), gießt die klare Lösung in ein durch Eis gekühltes Glas und setzt conc. Schwefelsäure hinzu. Nach einer Stunde wird das völlig kalte Gemisch auf einen gebracht und nach dem Abtropfen der Säure in einer Reibschale erst mit kaltem W dann mit heißer Sodalösung gewaschen. Schließlich krystallisirt man das Produkt au um (SOKOLOW, *Ж.* 11, 136; STRECKER, *A.* 73, 62). — Nadeln. Spec. Gew. = 1,6((SOKOLOW). Schmelzp.: 108° (BOUCHARDAT), 112—113° (SOKOLOW). Löst sich in 34,4 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81); bei 9° in 24,4 Thln. Aether (TICHANO *J.* 1864, 582). Rechtsdrehend. In einer Lösung von 3 Thln. Nitromannit in 1(absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = +12,4°$ (MUNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 267). Zersetzt vorsichtigem Erhitzen ruhig. Verpufft stark wenn es auf glühende Kohlen gewor Explodirt heftig unter dem Hammer. Entwickelt mit conc. Schwefelsäure Salpe Wird von alkoholischem Schwefelammonium (DESSAIGNES, *A.* 81, 375), Essigsä Eisen (BÉCHAMP, *A. ch.* [3] 46, 354) oder von Jodwasserstoffsäure (MILLS, *J.* 18 zu Mannit reducirt.

Nitromannitan $C_6H_8(NO_3)_4O$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Penta Syrup, dünnflüssig bei 40°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Detonirt durch den Schlag stärker als Nitromannit. Giebt bei längerer Behandlur förmiges Mannitan $C_6H_{10}O_5$.

Nitrodichlorhydrin $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von dichlorhydrin mit Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT). — Feine Nadeln. Schmel Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Eisessig. rechtsdrehend.

Nitrodibromhydrin $C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. Schmelzp.: 148°. Noch weniger l Nitrodichlorhydrin (B.).

Mannitdischwefelsäure $C_6H_{14}S_2O_{12} = C_6H_{12}O_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Be lösen von Mannit in conc. Schwefelsäure (FAVRE, *Berz. Jahresb.*, 25, 560). — Säure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Schwefelsä fällt nicht Baryum- oder Calciumsalze, giebt aber mit basischem Bleiacetat (löslichen Niederschlag $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{12}.2PbO$.

Mannittrischwefelsäure $C_6H_{14}S_3O_{15} = C_6H_{11}O_6(SO_3H)_3$. *Bildung.* Be lösen von Mannit in conc. Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 51, 135). unbeständig. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Mannit und Schwefels

/eise zersetzen sich die Salze. — $Na_2.C_6H_{11}S_3O_{15}$. — $K_2.C_6H_{11}S_3O_{15}$. Zerfließliches
)nlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$. Wird aus der wässrigen Lösung durch
ein Krystallpulver ; t. — $Pb_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$. Amorph, zerfließlich.

ittetraschwefelsäure $C_6H_{14}S_4O_{18} = C_6H_6(OH)_2(HSO_4)_4$. *Bildung*. Bei
m Stehen einer wässrigen Lösung von Mannithexaschwefelsäure (CLAESSON,
0, 14). — Die Säure ist viel weniger rechtsdrehend als Mannithexaschwefelsäure.
sind amorph. — $Ba_2.C_6H_{10}S_4O_{18}$. Fällt aus der wässrigen Lösung, auf Zusatz von
ig aus und wird bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol pulverig.

ithexaschwefelsäure $C_6H_{14}S_6O_{24} = C_6H_8(HSO_4)_6$. *Bildung*. Aus Mannit
felsäurechlorid $OH.SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 10). — Flüssig. Stark
end. Die wässrige Lösung giebt schon in der Kälte einen Theil der Schwefel-
und hält dann Mannittetraschwefelsäure. — Die Salze sind amorph und in
ßerst leicht löslich. Sie werden durch Alkohol ölig gefällt und nehmen nur
holtem Behandeln mit Alkohol feste Form an. — $Ca_3.C_6H_8S_6O_{24}$. — $Ba_3.C_6H_8S_6O_{24}$
Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol ölig gefällt. Der Niederschlag wird
llinisch und ist dann ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Zersetzt sich bei 100°.

itborsäure (KLEIN, *Bl.* 29, 363) $C_6H_{14}O_6.B_2O_3$. *Bildung*. Beim 7—8stün-
itzen von 3 Thln. Borsäure mit 4 Thln. Mannit auf 140—150°. — Man löst das
n Wasser und lässt mit $BaCO_3$ kalt stehen. Beim Verdunsten des Filtrates
ich erst Baryumborat aus, dann wird durch Alkohol mannitborsaurer Baryt
$(C_6H_{12}B_2O_8)_2Ba$ (bei 100°). Krystallpulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.
zur wässrigen Lösung Mannit und dann $CaCO_3$, so fällt auf Zusatz von Alkohol ein
$O_6.B_2O_3)_2.(C_6H_{12}O_6)_2\langle{}^{Ca}_{Ba}$ aus.

ylmannitan $C_{10}H_{20}O_5 = C_6H_{10}(C_2H_5)_2O_5$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Mannit
ithyl und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 341). — Syrupartig. Fast
n Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether.

ithexacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. *Bildung*. Aus Mannit und Essig-
rid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94). — *Darstellung*. Man erhitzt 6 Stunden
30° 18 Thle. Mannit mit 80 Thln. Essigsäureanhydrid (BOUCHARDAT); man erwärmt
nit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stück geschmolzenen Chlor-
NCHIMONT, *B.* 12, 2059).
bische Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und
twas löslich in heißem Alkohol, leicht in Eisessig. Schmelzp.: 119°. Rechts-
Lässt sich im Kohlensäurestrome sublimiren.

itantetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung*. Entsteht, neben Mannit-
, beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid auf 180° (BOUCHARDAT).
rodukt wird in Wasser gegossen und dadurch das Hexacetat ausgefällt. Die
gen verdampft man bei 100° und zieht den Rückstand mit Aether aus. Den
üttelt man mit Potaschelösung und verdunstet ihn dann. Das zurückbleibende
ird durch wiederholtes Waschen mit 10 Vol. warmem Wasser gereinigt. — Halb-
ph, wird bei langem Stehen theilweise krystallinisch. Unlöslich in Wasser, in
rhältniss löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Rechtsdrehend. Zersetzt sich
durch kochendes Wasser. Wird von wässrigen Alkalien bei 100° völlig gespalten
ure und Mannitan. Salpeterschwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne
Geht bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid theilweise in Mannithex-
r.

itandiacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_8(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung*. Aus Mannit und Eis-
200—220° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 315). Entsteht auch bei der Einwirkung
säureanhydrid auf Mannit (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94). — Sehr bitterer Syrup.
Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Zerfällt beim Verseifen mit
Essigsäure und Mannitan.

itanhemiacetat $C_{14}H_{26}O_{11} = C_6H_{12}O_5.C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$. *Bildung*. Beim Er-
Mannit mit Essigsäureanhydrid im offenen Gefäfs (SCHÜTZENBERGER). — Fest.
echtsdrehend. Leicht löslich in Wasser und Essigsäure, kaum löslich in kochen-
hol, unlöslich in Aether. Giebt beim Verseifen Mannitan.

itandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung*. Aus Mannit und
e bei 200° (BERTHELOT). — Halbflüssige Masse mit mikroskopischen Krystallen
t. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether.

itantetrabutyrat $C_{22}H_{36}O_9 = C_6H_8(C_4H_7O)_4O_5$. Aus Mannit und überschüssiger
e bei 200—250° (BERTHELOT). — Flüssig.

Mannitandipalmitat $C_{38}H_{72}O_7 = C_6H_{10}(C_{16}H_{31}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus M
Palmitinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Fest, löslich in Aether.

Mannitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$ (BERTHELOT giebt
$C_{78}H_{152}O_{11}$). *Darstellung.* Aus Mannit oder Mannitan und Stearinsäure bei
(BERTHELOT).

Wachsartige Masse, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Wenig
Aether, löslich in CS_2. Zerfällt beim Verseifen mit Baryt oder Bleioxyd in
und Stearinsäure.

Mannitanhexastearat (?) $C_{114}H_{218}O_{11}$. *Bildung.* Aus Mannit und
schüssiger Stearinsäure bei 220—250° (BERTHELOT). — Fest.

Mannitandioleïn $C_{42}H_{76}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{33}O)_2O_5$. Wachsartig (BERTHEL

Mannitansuccinat $C_{10}H_{14}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_4O_2)O_5$. *Bildung.* Aus M
Bernsteinsäure bei 170° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Fest, unlöslich in Wasse
Aether. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

2. Dulcit (MELAMPYRIT). *Vorkommen.* In einer aus Madagascar bezogen
von unbekannter Abkunft (LAURENT, *A.* 76, 358; 80, 345; JACQUELAIN
345). Im Kraut von Melampyrum nemorosum L. (HÜNEFELD, *A.* 24, 241; E
1856, 665; GILMER, *A.* 123, 372; WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1862, 480); in
bialschicht der Zweige von Evonymus europaeus (KUBEL, *J.* 1862, 481). —
Beim Behandeln von Milchzucker oder Galaktose mit Natriumamalgam (Bou
A. ch. [4] 27, 68). — *Darstellung.* Die Manna von Madagascar ist fast reiner Dulcit.
dieselbe aus Wasser umzukrystalliren.

Monokline Säulen. Schmelzp.: 188,5°. Spec. Gew. = 1,466 bei 15°
Optisch inaktiv. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,2 Thle. (GILMER), bei 16,5°
(WANKLYN, ERLENMEYER). Löslich in 1362 Thln. Weingeist (spec. Gew. =
15° (E.). Unlöslich in Aether. Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Mannit.
der Destillation mit conc. Jodwasserstoffsäure sekundäres Hexyljodür (WANKLY
MEYER). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe u. s.
scheidet sich vom Mannit hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Salpetersä
Schleimsäure (LAURENT) und daneben Traubensäure (CARLET, *A.* 117, 143) en
Giebt mit PCl_5 etwas mehr Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$ als Mannit
12, 1274). Verbindet sich mit Säuren und einigen Basen. Die Säureverbindun
sich meist unter Wasseraustritt, doch giebt Dulcit mit einigen Haloïdsä
Additionsprodukte. Erfolgt die Einwirkung der Säuren in hoher Temperatur
resultiren nicht Aether des Dulcits, sondern des Dulcitans.

Dulcitan $C_6H_{12}O_5$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Dulcit auf
THELOT, Chim. organ. synth. 2, 209). Entspricht völlig dem Mannitan. —
Syrup. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alk
flüchtigt sich merklich bei 120°. Geht beim Erhitzen mit Baryt auf 160° ode
längerem Stehen an feuchter Luft zum Theil in Mannit über. — Die Aethe
citans entstehen beim Erhitzen von Dulcit mit Säuren auf 200°. Sie sind a
liefern beim Verseifen durch Alkalien oder Erden Dulcitan.

Dulcid $C_6H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dulcitdichlorhydrin
citanchlorhydrin mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 181). —
loses Gummi, löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen des Dulcits (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68 u. 145).
$+ 7H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Dulcit mit Barythydrat und Wasser (LA
Vier- oder sechsseitige Säulen. — Verliert über Schwefelsäure $3\frac{1}{2}H_2O$ und ist bei 140
zusammengesetzt (GILMER). — $C_6H_{14}O_6.3PbO$ (bei 100°). *Bildung.* Durch Fällen
mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (EICHLER). — $C_6H_{14}O_6.3CuO$ (bei 100°).
Niederschlag, wird beim Trocknen grün (EICHLER).

Chlorwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HCl + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen
in höchst conc. Salzsäure und Abkühlen der Lösung auf 0°. — Große Krystal
sich unzersetzt aus conc. Salzsäure umkrystallisiren. Verwittern sofort an der
fällt durch Wasser in Salzsäure und Dulcit.

Dulcitdichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt 48 Stunden
Dulcit oder besser Dulcitanchlorhydrin mit 10—12 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäu

Kleine Tafeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei 180°
beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in HCl und Dulcitanchlorhydrin. Gi
sättigter Salzsäure bei —10° ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. — Mit all

: entsteht bei 100° Dulcitamin. — PCl_5 erzeugt öliges Dulcitantrichlorhydrin (?).

itanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Dulcitdichlorhydrin r. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Dulcitdichlorhydrins sserbade verdunstet und dann zur Krystallisation unter die Luftpumpe, über Schwefel-icht. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab und löst sie in Aether.

Nadeln. Schmelzp.: 90°. Verliert bei 290° Salzsäure und Wasser. In jedem s löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Verbindet sich direkt ender Salzsäure (oder HBr) zu Dulcitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit m Theil, in Salzsäure und Dulcitan. Durch wässrige Alkalien ist diese Ver-e vollständige. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 100° Dulcitamin.

wasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HBr + 3H_2O$. *Darstellung.* Wie die Chlorwasser-ung. — Krystalle, etwas beständiger als Chlorwasserstoffdulcit.

tdibromhydrin $C_6H_{12}Br_2O_4$. *Bildung.* Aus 1 Thle. Dulcit und 10 Thln. rstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei 100°. — Kleine Tafeln. Verliert oberhalb 100° rstoff. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Bromwasserstoffsäure. n Kochen mit wässrigen Alkalien erst in Dulcitanbromhydrin und dann in ibergeführt.

itanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dulcitdibrom-heifsem Wasser. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 143°. In jedem Verhältnisse Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure (spec. ,7) bei 100° leicht zu Dulcitdibromhydrin. Mit rauchender Salzsäure entsteht n Umständen Dulcitdichlorhydrin. Wird von Wasser oder wässrigen Alkalien HBr und Dulcitan gespalten.

tantetrabromhydrin $C_6H_8Br_4O$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von lcit mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 100°. Man len Röhreninhalt mit Wasser und zieht das Produkt mit Chloroform aus. — Sehr Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird von wefelsäure nicht angegriffen. — Kann durch Wasser oder Alkalien nicht in der Dulcit übergeführt werden.

tchlorbromhydrin $C_6H_{12}BrClO_4$. *Darstellung.* Man erhitzt eine Stunde lang citanchlorhydrin mit 12 Thln. gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100°. lle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt en mit Wasser in HBr und Dulcitan. — Geht beim Erhitzen mit überschüssiger, Salzsäure auf 100° in Dulcitdichlorhydrin über.

asserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HJ + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Dulcit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei gewöhnlicher Temperatur. — Grofse Wird von Wasser völlig zerlegt. Zersetzt sich bei 100°.

nitrat (Nitrodulcit) $C_6H_8(NO_3)_6$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Dulcit in 5 Thln. re und setzt 10 Thle. Schwefelsäure hinzu (BÉCHAMP, *J.* 1860, 522). — Man reibt Schwefelsäure, bis zu völliger Lösung an und fügt dann Salpeterschwefelsäure [1 Thl. e (spec. Gew. = 1,48) und 2 Thle. Schwefelsäure] hinzu (CHAMPION, *Bl.* 22, 179). (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,5° (B.). Zersetzt sich rasch bei 30—45° unter ng von Salpetersäure und Bildung von Nitrodulcitan $C_6H_8(NO_3)_4$ (?), das 30° schmilzt und in Alkohol weniger löslich ist als Nitrodulcit.

dichlorhydrin $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Lösen von 1 Thl. Dulcit-n in 2½ Thln. rauchender Salpetersäure und Hinzufügen der doppelten Menge re. — Blättchen oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich und Aether, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Zersetzt sich nicht en mit Alkohol.

dibromhydrin $C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. *Bildung.* Aus Dulcitdibromhydrin und Salpeter-re. Krystalle. Schmelzp.: 100°. Verpufft nur sehr schwer auf dem Amboss.

chlorbromhydrin $C_6H_8ClBr(NO_3)_4$. Krystalle. Schmelzp.: 115°.

ttrischwefelsäure $C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dulcit in EICHLER). — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$ (bei 40—50°). Leicht löslich, gummiartig.

tanpentaschwefelsäure $C_6H_7(HSO_4)_5$. *Bildung.* Aus Dulcit und Schwefel-d $OH.SO_2.Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 15). — Syrup. Zerfällt beim Erwärmen r in Schwefelsäure und Dulcitan. — $Ba_5(C_6H_7S_5O_{20})_2 + 6H_2O$. Pulver.

tat $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 10 Thln. ein kochendes Gemisch von 12 Thln. Essigsäureanhydrid und 120 Thln. Eis-

Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Schwach rechtsdrehend. Zi löslich in heifsem Wasser und in heifser Essigsäure, sehr wenig in kaltem Wass in kochendem Alkohol. Unlöslich in Chloroform und Aether. Giebt beim Ve Dulcit und etwas Dulcitan.

Dulcitandiacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Wird als Nebenp bei der Darstellung von Dulcitdiacetat erhalten, namentlich in höherer Temperatur — Die Mutterlaugen dieser Substanz werden verdunstet, der Rückstand auf 150° und dann mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Po lösung und verdunstet sie hierauf. — Sehr zähflüssige Masse, die mit der Zeit kryst Schmeckt stark bitter. Schwach rechtsdrehend. Löslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Alkohol und in kaltem Aether. Verbindet sich rasch mit Essigsäurea zu Dulcitantetracetat und Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Dulcitan un wenig Dulcit.

Dulcitantetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Wird aus den l laugen von der Darstellung des Dulcithexacetates ebenso isolirt, wie Dulcitandiace den Rückständen der Darstellung von Dulcitdiacetat. — Weiches Harz, das mit d krystallisirt. Aeufserst bitter schmeckend. Rechtsdrehend. Unlöslich in kaltem ' sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäurea auf 180° entsteht nur eine kleine Menge Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Alkalien Dulcitan, neben wenig Dulcit.

Pentacetat $C_{16}H_{24}O_{11} = C_6H_8O(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung.* Bei einstündigem Koch Acetochlorhydrin mit Alkohol (B.).

Nadeln. Schmelzp.: 163° (cor.). In kochendem Alkohol weniger löslich : Hexacetat. Inaktiv. Verbindet sich bei 180° mit Essigsäureanhydrid zu Dulcithe Giebt beim Verseifen Dulcit und nur Spuren von Dulcitan.

Hexacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. *Bildung.* Durch 6stündiges Erhit 1 Thle. Dulcit mit 4—5 Thln. Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 185° (BOUCH.

Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (cor.). Sublimirbar. Löslich in koc Alkohol, sehr wenig in kaltem, und in Aether, fast unlöslich in Wasser. Inaktiv. von Wasser oder Alkalien verseift, wobei, neben Dulcit, wenig Dulcitan entsteht.

Dulcitacetochlorhydrin $C_{16}H_{23}ClO_{10} = C_6H_8Cl(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung.* Bei digem Kochen von 1 Thl. Dulcit mit (6—8 Mol.) Chloracetyl am Kühler (B.). — skopische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 160°. Fast unlöslich in und in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten in H Dulcitpentacetat. Beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht Dulcithexacetat.

Dulcitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Dul Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, Chim. org. synth. 2, 210). — Oelig, sehr leicht lö Aether und absolutem Alkohol. Giebt beim Verseifen Dulcitan.

Dulcitandistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Dul Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT). — Krystallinisch.

Dulcitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$. *Bildung.* Aus Dul stark überschüssiger Stearinsäure bei 220°. (BERTHELOT).

Dulcitamin $C_6H_{15}NO_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak Chlorhydrine und Bromhydrine des Dulcits (BOUCHARDAT, *A. ch.* (4) 27, 197). - *stellung.* Man erhitzt 6 Stunden lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 10 Thln. alkoh Ammoniak auf 100°, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem aus. Zur alkoholischen Lösung fügt man das doppelte Volumen Aether, wodurch s Dulcitamin gefällt wird. — Das freie Dulcitamin wird aus dem salzsauren Salz durch oxyd abgeschieden. Es ist beinahe fest, stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Salze krystallisiren schwer.

$C_6H_{15}NO_5.HCl$. Lange Nadeln, fast in jedem Verhältnisse löslich in Wasser und Krystallisirt nur schwer aus diesen Lösungen. — $(C_6H_{15}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelb sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Aether.

3. Isodulcit $C_6H_{14}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Quercitrin (HLASIWETZ, PFAU *A.* 127, 362) oder Xanthorhamnin (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 323) mit ver Schwefelsäure. — *Darstellung.* Man kocht Xanthorhamnin mit verdünnter Schwefelsäur vom Rhamnetin ab, sättigt das Filtrat mit $BaCO_3$ und verdampft das Filtrat auf dem bade zum Syrup. Ein Theil des Isodulcits krystallisirt aus. Die Mutterlauge wärmt und setzt allmählich heifsen absoluten Alkohol hinzu, so lange noch zusammenballende gefällt werden. Man filtrirt und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation (L., H.).

se monokline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Rechtsdrehend $[\alpha]_D$ = 26,04 g gelöst in 100 ccm Wasser bei 17°). 100 Thle. Wasser lösen bei

18°	19°	21°	26°	30°	40°
,67	57,11	60,78	66,17	69,97	108,85

dulcit. Löslich in absolutem Alkohol. — 10 ccm FEHLING'scher Lösung werden 24 g Isodulcit reducirt. Gährt nicht mit Hefe. Verliert bei 100° $1H_2O$ und sich in amorphes Isodulcitan $C_6H_{12}O_5$ um, das beim Lösen in Wasser wieder cit übergeht. — Wird von Salpetersäure zu Isodulcitsäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

lulcitnatrium $C_6H_{12}O_6.Na_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung von in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1186). allinisches Pulver. — Eine alkoholische Isodulcitlösung giebt mit alkoholischem r einen Niederschlag (L. H.).

oisodulcitan $C_6H_9(NO_2)_3O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen mit Isodulcit in Salefelsäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER). — Amorph. Unlöslich in Wasser, sehr leicht Alkohol. Explodirt schwach unter dem Hammer. Schmilzt unter 100°.

; $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In den Vogelbeeren (J. BOUSSINGAULT, 26, 376). — *Darstellung.* Der ausgepresste Vogelbeersaft wird der Alkoholgährung und der erhaltene Vogelbeerwein mit Bleiessig ausgefällt. Man filtrirt, entbleit durch H_2S und verdunstet es zum Syrup. Nach längerem Stehen im verschlossenen eidet es Krystalle aus. Der Sorbit ist kein Gährungsprodukt; er ist schon im aus- Vogelbeersaft nachweisbar.

talle. Schmilzt bei 100° und im wasserfreien Zustande bei 110—111°. Verliert allwasser oberhalb 100°. Inaktiv. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht kochendem. Gährt nicht mit Hefe, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt tersäure keine Schleimsäure.

Zuckerarten.

SSE, Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen. 877.)

Zuckerarten sind nach den Formeln $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt. sen sich an die mehratomigen Alkohole an und können als Derivate der sechs- Alkohole $C_6H_{14}O_6$ betrachtet werden. Der süfse Geschmack ist fast allen mehr- Alkoholen (Mannit, Pinit, Erythrit u. s. w.) eigen. Selbst das Glycerin schmeckt rend aber Letzteres nur im völlig reinen Zustande unzersetzt verdampft, zerlegen übrigen mehratomige Alkohole und Zuckerarten in der Hitze, unter Abgabe ente des Wassers. Die Zuckerarten liefern zahlreiche Isomerieverhältnisse und iden sich hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen eine Reihe gewisser Reagenzien. *halten gegen polarisirtes Licht.* Die meisten Zuckerarten drehen die ebene des Lichtes. Folgende sind:

Optisch-inaktiv:

Dulcit,	Inosit,
Erythrit	Levulin.

Rechtsdrehend:

Pinit	Glukose	Rohrzucker,
Quercit	Galaktose	Trehalose,
Isodulcit	Eucalyn	Melezitose,
Maltose	Dextrin	Milchzucker,
Raffinose		Melitose.

Linksdrehend:

Mannit	Sorbin	Inulin,
	Fruchtzucker	Gummi arabicum.

halten gegen Alkalien. Einige Zuckerarten (z. B. Glukose, Milchzucker ...) ich beim Kochen mit Kalilauge oder Aetzbaryt, indem — unter Wasseraustritt — ärbter Säuren entstehen. Andere Zuckerarten erlangen diese Eigenschaft erst Erwärmen mit verdünnten Säuren.

halten gegen Fehling'sche Lösung. Glukose, Fruchtzucker... scheiden

in der Hitze, aus alkalischer Kupferlösung, Kupferoxydul aus. Andere Zuck (Rohrzucker ....) zeigen diese Eigenschaften erst nach dem Behandeln mit Säure

4. *Verhalten gegen Hefe.* Bierhefe bewirkt in der wässrigen Lösung Zuckerarten sofort eine alkoholische Gährung. Rohrzucker wird zwar nach einig durch Hefe auch in Gährung versetzt, aber nur, weil er inzwischen in Glukose u vulose zerlegt worden ist. Behandelt man den Rohrzucker erst mit Säuren, so tr Alkoholgährung durch Hefe sofort ein. — Die fünfatomigen und sechsatomigen A werden durch Hefe überhaupt nicht angegriffen.

5. *Verhalten gegen verdünnte Säuren* (HCl, H_2SO_4). Bei kurzem Erwärm verdünnten Säuren werden die Alkohole $C_6H_{12}O_5, C_6H_{14}O_6$, sowie die Zuckerarten C in ihren Eigenschaften nicht verändert. Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ zerfallen al dieser Behandlung in zwei Moleküle der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$. Sie zeigen dahe dem Erwärmen mit verd. Säuren, ein anderes Verhalten gegen Reagenzien: s modificirt.

6. *Verhalten gegen conc. Salpetersäure.* Conc. Salpetersäure greift die Z arten schon in der Kälte lebhaft an. Außer Oxalsäure und kleinen Mengen We oder Traubensäure entstehen hierbei hauptsächlich zwei isomere Säuren: Zuckersäu Schleimsäure, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser sehr auffallend scheiden. Zuckersäure ist in Wasser sehr leicht löslich, Schleimsäure sehr schwer. gießt man daher (1 Thl.) einer Zuckerart mit (4 Thln.) roher Salpetersäure, so erfo Gegenwart von Zuckersäure eine klare Lösung, während bei Gegenwart von Schlei ein sandiges Pulver zurückbleibt. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Zuckerar dieser Reaktion entweder blos Zuckersäure oder blos Schleimsäure liefern. Nur de zucker macht hiervon eine Ausnahme: er liefert sowohl Zuckersäure wie Schlei Es geben mit Salpetersäure:

Zuckersäure		Schleimsäure
Mannit	Trehalose	Dulcit
Rohrzucker	Melezitose	Melitose
Glukose	Dextrin	Gummi arabicum
Milchzucker	Levulin	Pflanzenschleim
	Stärke	Milchzucker
		Galaktose

8. *Verhalten gegen Oxalsäure* (LORIN, *Bl.* 25, 389, 517; 27, 548; *Fr.* 1 Die fünf- und sechsatomigen Alkohole entwickeln beim Erhitzen mit wasserfreie säure CO_2 und Ameisensäure. Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ schwärzen s dieser Reaktion blos mehr oder weniger, entwickeln aber keine CO_2 oder Ameise

XXXV. Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$.

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ unterscheiden sich von den sechsatomigen Alkoholen C durch ein Minus von 2 Atomen Wasserstoff. Sie verhalten sich also zu den A wie die Aldehyde zu den Alkoholen, und wirklich erinnert das Verhalten des T zuckers in mancher Hinsicht an das der Aldehyde. So geht er beim Behand Natriumamalgam, unter Wasserstoffaufnahme, in Mannit über; er reducirt Silberlösu Spiegelbildung; nimmt bei der Oxydation 1 Atom Sauerstoff auf und geht in Gluk über u. s. w. Alle diese Reaktionen finden in der Formel des Traubenzuckers $CH_2(O$ $OH)_4.CHO$ ihren entsprechenden Ausdruck. Allein der Traubenzucker giebt nicht Aldehyde charakteristische Reaktion mit Fuchsin und SO_2, und derselbe ist dah leicht ein Ketonalkohol $CH_2(OH).(CH.OH)_3.CO.CH_2(OH)$. (V. MEYER, *B.* 13, 234

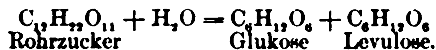
Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ finden sich zum Theil in der Natur fertig gebild entstehen durch Wasseraufnahme aus den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder den Kohleh $C_6H_{10}O_5$. Sie enthalten noch bis zu 5 Hydroxylgruppen und verbinden sich daher mit unter Wasseraustritt. Auch mit einigen Basen, namentlich den Erden, gehen si bindungen ein. Von den Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ unterscheiden sich die Zuckerarten C durch eine viel geringere Beständigkeit. Sie verlieren meist schon weit unter 200° und bräunen sich. Von Reagenzien werden sie leichter angegriffen.

Uebersicht der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$.

Glukose Levulose	Reduciren alkalische Kupferlösung;	Gähren mit Hefe.	Geben mit Salpetersäure: Zucker

nose ı yn	werden durch Alkalien gebräunt; reduciren Kupferoxyd.	—	Giebt mit Salpetersäure: Schleimsäure.
: ose	Reduciren nicht Kupferoxyd, bräunen sich nicht mit Alkalien.	Gähren nicht mit Hefe	

ose (Traubenzucker, Dextrose) $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* Sehr verm Pflanzenreiche, besonders in den süfsen Früchten. Die Glukose findet sich in chten stets neben einer äquivalenten Menge Levulose und zuweilen neben (etwas) ker. Im Honig ist, neben Rohrzucker, mehr Glukose als Levulose enthalten ɪᴛᴀᴜᴛ, Sᴏᴜʙᴇɪʀᴀɴ, *J.* 1849, 464). Nach Rᴏ̈ᴅᴇʀs (*J.* 1863, 574) ist im Heidɪd Cubahonig kein Rohrzucker enthalten; Ersterer besteht aus dem äquivalenten von Glukose und Levulose, Letzterer hält überschüssige Glukose. — Glukose findet Thierreich: in der Leber, dem Chylus, Blut, Dünndarminhalt u. s. w., in kleiner m Harn. Bei Diabetes mellitus steigt der Glukosegehalt des Harns bis auf — *Bildung.* Glukose bildet sich aus mehreren Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Einwirkung von Fermenten. So zer- Rohrzucker beim Behandeln mit Säuren in Glukose und Levulose:



$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Levulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$ lassen sich zum gröfsten Theil in Glukose überführen. s leicht gelingt dieses mit Stärke, Glykogen, Dextrin. Stärke und Glykogen erese Umwandlung nicht blos durch verdünnte Mineralsäuren, sondern auch durch : (Diastase). Die widerstandsfähigere Cellulose $C_6H_{10}O_5$ kann durch Behandeln Schwefelsäure oder mit Chlorzinklösung ebenfalls in Glukose übergeführt werden. h ist die Möglichkeit angedeutet Traubenzucker aus Holz darzustellen. Endlich h Glukose mit organischen Körpern der verschiedensten Constitution verbunden zenreiche. Diese Verbindungen, Glukoside genannt, werden beim Kochen mit en Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Fermenten (Emulsin) gespalten in ınd einen oder mehrere andere Körper. Bei diesen Zerlegungen nimmt das Glukosid asser auf.



$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Glukose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH}$$

Spaltungsprodukt ist aber nicht immer Glukose. — *Darstellung.* Im Grofsen. ische Darstellung der Glukose (Stärkezucker, Kartoffelzucker) geschieht fast ausschliefslich hen von Stärke mit Wasser und etwas Schwefelsäure unter erhöhtem Druck, um die ıng des zunächst gebildeten Dextrins in Glukose zu befördern. Die saure Flüssigkeit Calciumcarbonat neutralisirt und die Glukoselösung zur Trockne verdampft. Das ge- Handelsprodukt enthält:

Vergährbaren Zucker	61,08
Unvergährbare, stark rechtsdrehende Substanz	20,54
Wasser	18,04
Asche	0,34
	100,00

rofse Menge rechtsdrehender, nicht gährungsfähiger Substanzen im käuflichen Traubentattet, durch eine einfache Beobachtung im Polarisationsapparat, zu erkennen, ob ein Stärkezucker gallisirt ist (Nᴇᴜʙᴀᴜᴇʀ, *Fr.* 15, 188). — Die gröfste Ausbeute an - entsprechend 90°/₀ der angewandten Stärke — erhält man durch 4stündiges Er- r Stärke mit 1procentiger Schwefelsäure auf 108° oder durch 3stündiges Erwärmen ɔen Säure auf 114° (Aʟʟɪʜɴ, *J. pr.* [2] 22, 94). Die Verzuckerung der Stärke durch efelsäure geht um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, lie Einwirkungsdauer und je höher die Temperatur ist. — Die Menge der verzuckerten bis zu einer Umsetzung von 40—50°/₀ der Einwirkungsdauer proportional. In den adien verläuft der Prozess immer langsamer, in Folge der Widerstandsfähigkeit der egen verdünnte Säuren.

.leinen. In ein auf 45° erwärmtes Gemisch von 500 ccm 90proc. Alkohols mit ıchender Salzsäure trägt man in 4—5 Portionen 160 g pulverisirten Rohrzucker ein um, bis sich alles gelöst hat. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich etwa 10 g Glukose ab. — Nun werden in ein 45° warmes Gemisch von 12 Liter Alkohol (90°/₀) ccm rauchender Salzsäure 4 Kilo gepulverten Rohrzuckers allmählich eingetragen, so 'emperatur nicht viel über 50° steigt. In die klare und erkaltete Flüssigkeit rührt

man die zuerst dargestellten 10 g wasserfreien Traubenzuckers ein und saugt nach 36 St alle ausgeschiedene wasserfreie Glukose ab. Dieselbe wird zunächst mit Alkohol (von dann mit absolutem Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Schließlich man sie 5—10 Minuten lang mit Holzgeist (spec. Gew. = 0,810 bei 20°) und kühl filtrirte Lösung rasch ab. Größere Krystalle werden erhalten, wenn man die wasserfreie G 10—15 Min. lang mit Methylalkohol (spec. Gew. = 0,825 bei 20°) kocht und die filtrirte L 5—6 Wochen im Kolben stehen lässt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 244).

Warzenförmige, krystallinische Massen, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafel stehend (PASTEUR, *J.* 1856, 638). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfr mikroskopischen Nadeln. Aus Holzgeist werden monokline Zwillingskrystalle erl (BREZINA, *J. pr.* [2] 21, 248). Spec. Gew. = 1,54—1,57 (BOEDEKER, *J.* 1860 Zweimal weniger süß als Rohrzucker. Rechtsdrehend; das Drehungsvermögen is der Concentration der (wässrigen) Lösungen abhängig. Enthalten 100 g Lösung wasserhaltige Glukose, so ist bei 17,5°: $[\alpha]_D = 47,92541 + 0,015\ 534.p + 0,000$ 3 Um mittelst dieser Formel das Drehungsvermögen der wasserfreien Glukose zu erh ist $[\alpha]_D$ mit 1,1 zu multipliciren (TOLLENS, *B.* 9, 487 u. 1531). — Eine Lösung mit 18,6 wasserfreier Glukose hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 52,85°$ (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, Das Drehungsvermögen ändert sich nur wenig in höherer Temperatur. — Krystall Traubenzucker verliert das Krystallwasser unter 100° unter Schmelzung und ist be wasserfrei. Wasserfreie Glukose schmilzt bei 146° (SCHMIDT, *A.* 119, 94). Oberhalb verliert die Glukose Wasser und geht in Glukosan $C_6H_{10}O_5$ und dann in braun gef Caramel über. Bei der trocknen Destillation entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrz

Löslichkeit der Glukose (ANTHON, *J.* 1860, 507). 100 Thle. Wasser von lösen 81,68 Thle. wasserfreie Glukose.

100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. =	0,837	0,880	0,910	0,950
lösen bei 17,5°	1,94	8,10	16,0	32,5
„ „ Siedehitze	21,7	136,7		

Thle wasserfreier Glukose.

Spec. Gew. der gesättigten wässrigen Glukoselösung bei 15° = 1,206 (ANTHON, Wa Jahresb. 1859, 359). — Spec. Gew. der wässrigen Glukoselösungen bei 15°:

100 Thle. Lösung halten Thle. wasserfreie Glukose:	5	10	15	20
Spec. Gew. =	1,0200	1,0406	1,0616	1,0831

(POHL, Gmelin. Hndb. 7, 757).

Glukose wird leicht oxydirt; sie reducirt Gold-, Silber-, Wismuth- und alk Kupferoxydlösungen. In letzterem Falle entstehen hauptsächlich Tartronsäure C und ein Gummi (Dextrin?), daneben aber noch Ameisensäure, Essigsäure u. a. S (REICHARDT, *A.* 127, 147; CLAUS, *A.* 147, 114; *J. pr.* [2] 4, 63; FELSKO, *A.* 149, — Aus ammoniakalischer Silberlösung wird das Silber als Spiegel ausgeschieden silberung von Glas). — Entzündet sich beim Zusammenreiben mit 6 Thln. Bleisupe (BÖTTGER, *A.* 34, 88). Zerfällt beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser völlig i und Ameisensäure (STÜRENBURG, *A.* 29, 291). — Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure treten Ameisensäure (HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 44), Aldehyd und Akrol auf (LIEBIG, *A.* 113, 16). — Wird, bei Gegenwart von Soda, durch Ozon vollst oxydirt zu CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 125, 211). Bei der Elektrolyse ein H_2SO_4 angesäuerten Lösung von Glukose entstehen Ameisensäure, Zuckersäure Trioxymethylen (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 321). — Giebt mit rauchender Salpeter in der Kälte, eine Verbindung. Beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure entstehen Z säure und Oxalsäure. — Leitet man in eine wässrige Glukoselösung Chlor und setzt Silberoxyd hinzu, so entsteht Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$. Mit Ag_2O allein entsteht G säure. — Wasserfreie Glukose löst sich in ($1^1/_2$ Thle.) kalter Schwefelsäure Bildung von Glukoseschwefelsäure (PELIGOT, *A.* 30, 79). Verkohlt beim Erwärme conc. Schwefelsäure, wobei CO und CO_2 entweichen. Bei längerem Kochen mit Schwefelsäure entstehen dunkel gefärbte Huminsubstanzen (MALAGUTI, *A.* 17, 61) keine Levulinsäure oder Ameisensäure (TOLLENS, GROTE, *B.* 7, 1379). — Beim Ei von Salzsäuregas in eine Lösung von Glukose in absolutem Alkohol entsteht Dig $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Glukose bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder mit Bary letzterem Falle entstehen Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ und Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (REICH *J.* 1870, 843). Beim Erhitzen mit Barythydrat im Rohr auf 240° werden Ameisen- und Oxalsäure gebildet, sowie in kleiner Menge Brenzkatechin und Protoka säure (GAUTIER, *Bl.* 31, 530). — Entwickelt beim Destilliren mit Kalkhydrat Phoro Metaceton (LIÈS, *A.* 100, 353). Beim Kochen mit Kalkhydrat und Wasser e Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. — Glukose absorbirt bei 100° lebhaft Ammoniakgas, giebt Wasser ab und bildet eine braune stickstoffhaltige Verbindung (THÉNARD, *J.* 1861

Gegenwart von Glukose werden Eisenoxyd, Kupferoxyd u. a. Metalloxyde nicht Alkalien gefällt. 1 Mol. Glukose vermag 5 At. Kupfer in Lösung zu halten WSKI, A. 189, 28). — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Glukose- n entstehen: Mannit, Weingeist, Isopropylalkohol, Hexylalkohol und Milchsäure ARDAT, *A. ch.* [4] 27, 88). Die Milchsäure wird durch die Wirkung des Alkalis bracht, denn nach HOPPE (*B.* 4, 346) erhält man Milchsäure, neben wenig techin, Ameisensäure u. a. beim Erhitzen von 500 g Glukose mit ½ Liter auge (gleiche Vol. Lauge vom spec. Gew. = 1,34 und Wasser) auf 96°. — Glukose t sich unter Wasseraustritt mit Anilin. — Wird durch Hefe in Alkoholgährung Hierbei zerfällt die Hauptmenge der Glukose in CO_2 und Alkohol. $C_6H_{12}O_6$,O + $2CO_2$. Daneben entstehen Fuselöl (Isoamylalkohol und Homologe), Bern- re und Glycerin (PASTEUR, *A. ch.* [3] 58, 323). In Gegenwart von faulem Käse r Base (Kreide, Zinkweifs, Eisenfeile), welche die freiwerdende Säure abstumpft, t Glukose der Milchsäuregährung, die schliefslich in Buttersäuregährung übergeht.

chweis und Bestimmung der Glukose. 1. Mit Kupferoxyd. 1 Mol. wasser- ukose reducirt, in 1proc. Lösung, 5,26 At. Kupferoxyd aus unverdünnter FEHLING'- ösung und 5,055 At. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 255). Um daher zu übereinstimmenden Resultaten zu , muss stets möglichst die gleiche Concentration eingehalten werden. Die Lösung kose sei eine einprocentige. In einer Schale mischt man gleiche Volume triollösung (= 35,244 g Kupfer in 2 Litern) und frisch bereitete, alkalische Seignette- g (173 g Salz, 400 ccm Wasser, 100 ccm Natronlauge, enthaltend 516 g NaOH) erhitzt zum Kochen, giefst 50 ccm Glukoselösung hinzu, kocht 2 Min. lang und urch ein grofses Faltenfilter. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und laugensalz auf Kupfer geprüft. Der Versuch wird nun so oft, in immer engeren wiederholt, bis bei einem Versuche ein kupferfreies, bei dem anderen ein eben noch ltiges Filtrat resultirt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 254). — Nach ALLIHN (*J. pr.* [2] Man bereitet eine Kupferlösung mit 34,6 g Kupfervitriol in 500 ccm und eine urelösung durch Auflösen von 173 g Seignettesalz, 125 g KOH und Wasser 0 ccm. Je 30 ccm Kupferlösung und Weinsäurelösung werden gemischt, mit Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und 25 ccm der (höchstens einprocentigen) sung zugesetzt. Man kocht auf, filtrirt das Kupferoxydul auf einem Asbestfilter, im Wasserstoffstrome und wägt das Kupfer. Beträgt die gefundene Kupfermenge so ist das Gewicht der Glukose $Y = -2,5647 + 2,0522\,x - 0,000\,7576\,x^2$.

Quecksilbersalzen. Eine mit Natronlauge versetzte Cyanquecksilberlösung m Kochen mit Glukose zu metallischem Quecksilber reducirt. 1 Thl. wasserfreie reducirt 4 Thle. Cyanquecksilber (KNAPP, *A.* 154, 252). Statt Cyanquecksilber nan besser Jodquecksilber an. 18 g Jodquecksilber HgJ_2 werden in 25 g m und Wasser gelöst, 80 g Aetzkali hinzugegeben und mit Wasser auf 1 Liter . 40 ccm dieser Lösung (= 0,1342 g Glukose; SACHSSE, *J.* 1877, 1087) erhitzt einer Schale zum Kochen und lässt aus einer Bürette die Glukoselösung zutropfen Quecksilber reducirt ist. Um Letzteres zu erkennen, bringt man von Zeit zu ropfen der Lösung zu einer Lösung von Zinnsalz $SnCl_2$ in Natronlauge. So lange östes Quecksilbersalz vorhanden ist, entsteht ein schwarzer oder brauner Nieder- SACHSSE, *Fr.* 16, 121). - SOXHLET (*J. pr.* [2] 21, 300) ermittelte die Bedin- unter welchen die Titration mit Quecksilberlösung zuverlässige Resultate liefert. ER, (*Fr.* 17, 381) empfiehlt, eine mit NaCl versetzte Lösung von Quecksilberoxyd- it Glukose zu kochen und den Niederschlag von Calomel zu wägen. 2 Mol. reduciren 9 Mol. Quecksilberoxyd, oder 1 g Glukose reducirt 5,4 g HgO und ,8 g Hg_2Cl_2.

Wismuthoxyd. Kocht man Glukose mit Sodalösung und setzt etwas ba- Wismuthnitrat hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von schwarzem Wismuth R, *J.* 1857, 609). Da Harnsäure und Kreatinin die Wismuthlösung nicht redu- hl aber eine alkalische Kupferlösung, so ist die BÖTTGER'sche Reaktion besonders zum Nachweise von Glukose im Harn. Nur hat man die Gegenwart von aten u. a. Körpern zu berücksichtigen, welche beim Kochen mit Wismuthlösung hwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth erzeugen können. Man bereitet r eine Lösung von frisch gefälltem basischen Wismuthnitrat in heifser Jodkalium- nter Zusatz von etwas Salzsäure. Der zu untersuchende Harn wird mit Salz- gesäuert und mit überschüssiger Wismuthlösung versetzt, wodurch alle Albuminate t werden. Man filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Kali und erhitzt zum Kochen, gefällte Wismuthoxyd abzufiltriren (BRUECKE, *Fr.* 15, 101).

ärmt man eine mit etwas Natron versetzte Glukoselösung auf 90°, giebt ein Paar

Tropfen Pikrinsäurelösung (1:250) hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteh rothe Färbung (Bildung von Pikraminsäure) (BRAUN, *Fr.* 4, 187). Levulose und zucker geben die gleiche Reaktion, nicht aber Rohrzucker und Mannit.

Eine durch Soda schwach alkalisch gemachte Indigolösung wird beim Koch Glukose entfärbt (MULDER). Die Reaktion ist weniger empfindlich, als jene mit FEH scher Lösung (NEUBAUER, *Fr.* 1, 378).

5. Eine alkalische (intensiv grüngelb gefärbte) Lösung von rothem Blutlauge wird beim Kochen mit Glukose entfärbt, weil sich gelbes Blutlaugensalz bildet (GE *J.* 1859, 698; STAHLSCHMIDT, *B.* 1, 141).

6. Gehalt der Früchte an Glukose. In den nachfolgenden Tabellen ist d sammtmenge des (Kupferoxyd reducirenden) Zuckers angegeben. Dieselbe drückt den Gehalt der Früchte an Invertzucker (Glukose und Levulose) aus.

1. FRESENIUS, *A.* 101, 219. Die freie Säure ist als Aepfelsäure berechnet.

2. BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233.

Gehalt des getrockneten Obstes an Zucker, Wasser und Säure: SESTINI, *J.* 186

100 Thle. Früchte enthalten:

	Invertzucker		Rohrzucker.	Säure.	
	FRESENIUS	BUIGNET	BUIGNET	FRESENIUS	BUI
Pfirsiche	1,57	1,07	0,92	0,67	0,
Aprikosen	1,80	2,74	6,04	1,09	1,
Pflaumen	2,12	—	—	1,30	·
Reineclauden	3,12	4,33	1,23	0,91	1,
Mirabellen	3,58	3,43	5,24	0,58	1,
Himbeeren	4,00	5,22	2,01	1,48	1,
Brombeeren	4,44	—	—	1,19	·
Erdbeeren	5,73	5,86	0	1,31	0,
Heidelbeeren	5,78	—	—	1,34	·
Johannisbeeren (weiſs und roth)	6,10	6,40	0	2,04	1,
Zwetschen	6,26	—	—	0,89	·
Stachelbeeren	7,15	—	—	1,45	·
Rothbirnen	7,45	7,16	0,68	0,07	0,
Aepfel (Reinette)	8,37	5,82	0,43	0,75	0,
Sauerkirschen	8,77	—	—	1,28	·
Maulbeeren	9,19	—	—	1,86	·
Süſskirschen	10,79	8,25	0	0,62	0,
Trauben (Rheingau)	14,93	—	—	0,74	·
„ (v. Fontainebleau)	—	9,42	0	—	0,
„ (Gewächshaus)	—	17,26	—	—	0,
Ananas	—	1,98	11,33	—	0,
Citronen	—	1,06	0,41	—	4,
Orangen	—	4,36	4,22	—	0,

Bestimmungen von Zucker und Säure in 43 verschiedenen Aepfelsorten: TRI *Bl.* 27, 401.

Anwendung der Glukose. Hauptsächlich zur Weinbereitung. — Gallisiren saurer Traubenmost wird durch Verdünnen mit Wasser auf den normalen Säure gebracht und dann Glukose zugegeben. — Petiotisiren. Die Trester werden mi koselösung übergossen und der Gährung überlassen. — Als Ersatz von Malz in der brauerei und Branntweinbrennerei, als Ersatz von Honig in der Zuckerbäcker Fabrikation von Zuckercouleur (Braunfärben des Cognacs, Rums, der Liqueure, säure u. s. w.).

Verbindung der Glukose. Natriumglukosat $C_6H_{11}O_6.Na$. *Darstellung.* Fällen einer Lösung von Glukose in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (HÖNIG, FELD, *B.* 10, 1871). — Aeuſserst hygroskopisches Pulver. Verliert bereits unter 100° Wasser und hinterlässt braunes, amorphes $C_6H_7O_4.Na$. — $2C_6H_{12}O_6.NaCl + H_2O$. *Bi* Beim Verdunsten einer Lösung von (1 Mol.) NaCl und (2 Mol.) Glukose (CALLOUD; BR *A.* 14 316; 31, 195; ERDMANN, LEHMANN, *A.* 28, 334; 30, 73; PELIGOT, *A.* 30, 72. Verdunsten von diabetischem Harn. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in Krystallen des rhombischen (PASTEUR, *J.* 1850, 534; *J.* 1856, 641), des hexagonalen (KOBELL, *J. pr.* 28, 489; *J.* 1856, 642; SCHABUS, *J.* 1854, 620). Spec. Gew. = 1,5 (HUNT, *J.* 1855, 672), = 1,55 — 1,59 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17). — 1 Thl. löst 0,66 Thln. Wasser von 20°; Kochsalz vermindert die Löslichkeit in Wasser (ANTHON, *J* 472). — $C_6H_{12}O_6.NaCl + {}^1/_2H_2O$. Bei langsamem Verdunsten eines mit NaCl gesättigte

Harns erhielt STÄDELER (*J.* 1854, 621) verschiedene Doppelsalze, am meisten die g aus gleichen Molekülen. Doch scheint auch eine Verbindung $C_6H_{12}O_6.2NaCl$ zu — $2C_6H_{12}O_6.NaBr$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 129, $C_6H_{12}O_6.NaBr$. *Bildung.* Beim Zersetzen von Natriumglukosat mit alkoholischer g (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 10, 872). — Blättrige Krystalle. — $C_6H_{12}O_6.CaO$. *Dar-* Durch Fällen einer Lösung von Aetzkalk in Glukose mit Alkohol (SOUBEIRAN, Handbuch, 7. 761). — $4C_6H_{12}O_6.3BaO$. *Darstellung.* Wie die Kalkverbindung *A.* 30, 73; SOUBEIRAN); — $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$. In Wasser leicht lösliches Pulver. *A.* 83, 138). — $C_6H_8O_6.Pb_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Glukose mit ammoniaka- izuckerlösung (SOUBEIRAN). Ist $(C_6H_{11}O_6)_2Pb.2PbO$ zusammengesetzt (PELIGOT, *A.* RIN, *A.* 30, 84). — $C_6H_{12}O_6.5CuO$. Mengt man ein Gemisch von 10 Mol. Glukose, pfersulfat und 10 Mol. NaOH, so entsteht ein Niederschlag, der alles Kupfer und e der Lösung enthält. Der Niederschlag löst sich in Natronlauge und scheidet beim alles Kupfer als Cu_2O aus (SALKOWSKY, *Fr.* 12, 98). — $C_6H_{12}O_6.4CuO$ (SAL- *H.* 3, 79). — $C_6H_8Cu_2O_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst 2 Thle. Glukose und tzkali in Wasser, fügt Kupferacetat hinzu, so lange der Niederschlag sich löst, filtrirt las Filtrat mit 200 g starken Alkohol (FILETI, *B.* 8, 441). — Blaue Flocken, löslich und Alkalien.

)glukose. *Bildung.* Beim Behandeln von Glukose mit Salpeterschwefelsäure 1868, 532). — Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Aether-

oseschwefelsäure $(C_6H_{12}O_6)_4.SO_3$ (?). *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. er Glukose in $1\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Vitriolöl (PELIGOT, *A.* 30, 79). — Sehr unbeständig, eim Erwärmen leicht in Glukose und Schwefelsäure. Die Salze sind fast alle r löslich. — $(C_6H_{12}O_6)_4.SO_3.4PbO$. (?). *Bildung.* Beim Fällen der Lösung eines alzes mit Bleiessig.

osetrischwefelsäure $C_6H_{12}S_3O_{15} = C_6H_9O_3(HSO_4)_3$. *Bildung.* Bei 24stün- hen einer wässrigen Lösung von Glukosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.*). — Die Salze gleichen ganz denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres vermögen. Sie werden von Chamäleonlösung nur langsam oxydirt. $H_9S_3O_{15})_2 + 2H_2O$.

osetetraschwefelsäure $C_6H_{12}S_4O_{18} = C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Das Chlorid ire $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$ scheidet sich bei einigem Stehen einer Lösung von Glukose, Stärke, Cellulose oder Milchzucker in Schwefelsäurechlorid $OH.SO_2Cl$ aus *J. pr.* [2] 20, 18). — Dieses Chlorid bildet viereckige Prismen. Es ist stark end, sehr zerfliefslich und löst sich unter Wärmeentwickelung und Abschei- on HCl und H_2SO_4 in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser wird Glukose — Behandelt man das Chlorid mit kaltem Wasser, so entsteht die sehr un- Glukosetetraschwefelsäure, deren Salze amorph, in Wasser äufserst leicht kohol unlöslich sind.

osephosphorsäure $C_6H_{12}O_6.HPO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ in (AMATO, *B.* 4, 413). — $Na_2.C_6H_{11}PO_8$. Sehr hygroskopisch, leicht löslich in d Alkohol, unlöslich in Aether. — $Pb_2.C_6H_9PO_8$; — $PbO.(C_6H_{11}PO_8)_2$.

ylglukose $C_{10}H_{20}O_6 = C_6H_8(C_2H_5)_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohr- t Bromäthyl und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 103). — Flüssig, fast in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Behandeln mit ver- chwefelsäure in Glukose und Weingeist.

osediacetat $C_{10}H_{16}O_8 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von mit Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204)). Das in lösliche Reaktionsprodukt (s. Triacetat) ist Diacetat. — Hellgelb, amorph. Un- Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

etat $C_{12}H_{18}O_9 = C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Glu- $2\frac{1}{2}$ Thln. Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12. 204). Das rird im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. st sich nur das Triacetat. — Amorph, bitter schmeckend. Löslich in Wasser, Benzol. Giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° amorphe Masse von Oktacetyldiglukose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ (S. 581).

cetat $C_{18}H_{22}O_{11} = C_6H_4(C_2H_3O)_6O_5$. [Ist wohl eher als Pentacetat $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$ ten]. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen von Rohrzucker oder entwässerter mit Eisessig auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98). — Flüssig; löslich r, Alkohol und Aether. Aeufserst bitter schmeckend. Reducirt FEHLING'sche

Lösung. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder mit alkohol Salzsäure in Essigsäure und Glukose.

Acetochlorhydrose $C_{14}H_{19}ClO_9 = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$. *Bildung.* Beim Ueber von (1 Mol.) wasserfreier Glukose mit (5 Mol.) Chloracetyl. Das Produkt wird in aufgenommen, die Lösung mit Soda geschüttelt und dann verdampft (COLLEY, Z. 250). — Halbflüssig. Krystallisirt zuweilen. Bitter schmeckend. Unlöslich in W fast unlöslich in Benzol, wenig löslich in CS_2, leicht in Alkohol, Aether und Destillirt im Vacuum theilweise unzersetzt. Rechtsdrehend. Giebt an alkoholische lösung alles Chlor ab. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Regenerirt, beim Erhitz Wasser, Glukose.

Acetonitrose $C_{14}H_{19}NO_{12} = C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$. *Bildung.* Beim Eintrag Acetochlorhydrose in 15—20 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der nach mehreren Stunden mit Eiswasser (COLLEY, *J.* 1873, 833). — Schiefe Prismen oder rhombische Tafeln (aus Aether und Alkohol). Spec. Gew. = 1,3478 bei 18°. Schm 145°. Rechtsdrehend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aethe

Dibutyrat $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Glukose oder Rohr und Buttersäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 96). — Sehr bittere Flüssigkeit. löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Distearat $C_{42}H_{78}O_7 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus wasserfreier Gluko Stearinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Wachsartig. Löslich in absolutem Alkoho leicht in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Glukosan $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glukose auf 170° (GÉ 1860, 510). — Farblos. Kaum süfs schmeckend. Löslich in Wasser und Alkol 1862, 472). Nicht gährungsfähig. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säu Glukose über.

Anhang:

Phlorose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Zerlegung von Phloridzin mi dünnter Schwefelsäure (HESSE, *A.* 176, 114; 192, 173). Wurde früher für Gluko halten (STAS, *A.* 30, 200). — Krystallisirt und verhält sich im Allgemeinen ga Glukose, zeigt nur ein geringeres ($^5/_6$) Drehungsvermögen, und gelingt es nich krystallisirtes Anhydrid darzustellen.

Der bei der Spaltung von „Glukosiden" erhaltene Zucker wurde meist mit kose identificirt. In einigen Fällen scheinen aber blos isomere Modifikation halten worden zu sein. So ist die Glukose aus Aesculin $C_6H_{12}O_6 + {}^1/_2H_2O$ (be zusammengesetzt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Aus Robinin erhielten Zw und DRONKE (*A. Spl.* 1, 270) einen amorphen, nicht gährungsfähigen, aber CuO cirenden Zucker $C_6H_{12}O_6$. — Ganz ebenso verhält sich der Zucker aus Rutin (Zwi DRONKE, *A.* 123, 145).

2. Levulose (Fruchtzucker). *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanze namentlich in Früchten, stets neben Glukose und zuweilen neben Rohrzucke Honig. — *Bildung.* Rohrzucker zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineral in ein äquivalentes Gemisch von Glukose und Levulose (DUBRUNFAUT, *J.* 18 792; 1849, 464). Man kann daher annehmen, dass in den Früchten der zucker die Muttersubstanz ist, aus welcher Glukose und Levulose entstehen. primitiv gebildete Rohrzucker würde beim Reifen der Früchte in Glukose und L zerfallen (BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233). Allein in den Orangen (mit saurem Safte die Menge des Rohrzuckers beim Reifen zu und jene des Invertzuckers ab (BERT BUIGNET, *J.* 1860, 539). Die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker Früchten ist jedenfalls unabhängig von dem Säuregehalte der Früchte: in den T mit geringem Säuregehalt, überwiegt der Invertzucker, und selbst in der sauersten der Citrone, besteht $^1/_4$ des Gesammtzuckers aus Rohrzucker (BUIGNET). — L entsteht, neben einer inaktiven Zuckerart, beim Behandeln von Sinistrin C_6H_{10} verdünnter Schwefelsäure. — Inulin $C_6H_{10}O_5$ wird von verdünnter Schwefelsäure voll in Levulose übergeführt (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673). — *Darstellung.* Zur Darstell Levulose und Trennung von der Glukose benutzt man die Fähigkeit der Levulose, mit K unlösliche Verbindung zu bilden. Man löst 10 Thle. Invertzucker in 100 Thln. Wasser u allmählich unter Eiskühlung 6 Thle. gepulvertes Kalkhydrat hinzu. Den ausgeschiedenen schlag presst man ab und zerlegt ihn durch CO_2 (Schwefelsäure oder Oxalsäure) (DUBR *Bl.* 13, 350). — Darstellung nach GIRARD: *Bl.* 33, 154. — Der aus Rohrzucker berei vertzucker, und ebenso Honig, bleiben beim Aufbewahren im Dunkeln sehr lange flüs Lichte erfolgt aber rasch die Ausscheidung von Glukose, und zwar um so schneller, je in das Licht ist (SCHEIBLER, *J.* 1863, 574).

neckt ebenso süfs wie Rohrzucker. Stark linksdrehend; das Drehungs-
t mit steigender Temperatur rasch ab (DUBRUNFAUT, *C. r.* 42, 901). —
iter löslich als Glukose. — Geht beim Erhitzen auf 170° in Levulosan
– Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Traubensäure, aber keine
INEMANN, *J.* 1863, 381). — Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd
säure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 130). — Wird von Natrium-
nnit übergeführt. — Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure
re $C_5H_8O_3$ und beim Kochen mit Kalk und Wasser viel Saccharinsäure
t.

Bestimmung der Levulose neben Glukose. Man bestimmt den
ehalt mit FEHLING'scher Lösung und beobachtet hierauf das optische
gen des Gemenges. Für gelbes Licht (und bei 14°) ist das Drehungsver-
ose = + 53,1° und jenes der Levulose = — 100° (NEUBAUER, *B.* 10, 827;
rechnung daselbst.)

ngen der Levulose $C_6H_{11}O_6.Na$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer
vuloselösung mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 46). — Zer-
löslich in absolutem Alkohol. — $C_6H_{12}O_6.3CaO$ (DUBRUNFAUT, *J.* 1849, 464).
men. Wasser löst davon weniger als 0,003. Leicht zersetzbar durch heifses
FAUT, *J.* 1869, 745).

$C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, bei raschem Erhitzen von
160°. $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (GÉLIS, *J.* 1859, 547). — Löst
olzene Produkt in Wasser, so wird durch Hefe nur die Glukose in Gährung
Levulosan bleibt unverändert zurück. — Syrup, schwach rechtsdrehend.
ien mit Wasser, rascher mit verdünnten Säuren, in Levulose über.

traschwefelsäure $C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Beim Lösen von Inulin
chlorid SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 27). — Die freie Säure ist sehr
zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in H_2SO_4 und Levulose.

(Galaktose) $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, bei ein-
en von Milchzucker mit einem Gemisch von 1 Vol. verdünnter Schwefel-
2 Vol. Wasser (FUDAKOWSKY, *Ж.* 8, 68; *B.* 9, 42; *B.* 11, 1069). Beim
ksdrehendem arabischen Gummi mit verd. Schwefelsäure, neben einer
re (SCHEIBLER, *B.* 1, 58, 108; 6, 612; MARTIN, *Sachsse*, Phytochemische
[1880] S. 76; KILIANI, *B.* 13, 2304). — *Darstellung.* Aus Milch-
kocht Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt die Flüssigkeit
verdunstet. Erst krystallisirt Galaktose, deren Abscheidung man durch
hol befördert. Zur Trennung der Laktose von Glukose benutzt man die
eit der Glukose in absolutem Alkohol (FUDAKOWSKY; vrgl. SOXHLET,
9). — Aus Gummi arabicum. Man kocht 18 Stunden lang 1 Thl.
Gummi mit 8 Thln. 2procentiger Schwefelsäure, neutralisirt die Flüssig-
verdampft bis zum Syrup und fügt das 3fache Vol. Alkohol (90%) hinzu.
ein organisches Baryumsalz aus, das man abfiltrirt. Das Filtrat wird
unstet, den man über Schwefelsäure stellt (KILIANI).
nbische Prismen. Schmelzp.: 130° (MARTIN); 160° (SCH.); 142—144°
Leicht löslich in heifsem Wasser, vielweniger in kaltem. Unlöslich in
ol und Aether. Weniger süfs als Rohrzucker. Bräunt sich beim Kochen
r Erden. — Reducirt in 1procentiger Lösung 4,9 At. CuO aus unverdünnter
ösung und 4,7 At. CuO aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung
chtsdrehend. Für eine wässrige Lösung, die p Gewichtsprocente Galaktose
$[\alpha]_D = 83,883 + 0,0785$ p — 0,209. t (MEISSL, *J. pr.* [2] 22, 100). — Gährt nicht
ird von Ag_2O zu Glykolsäure, Oxalsäure und Laktonsäure oxydirt; von
ec. Gew. = 1,2) zu Schleimsäure (KILIANI). Bei der Reduktion mit
entsteht Dulcit (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 79). Verhält sich gegen
- und Indigolösung ganz wie Glukose. — Verbindet sich mit Kochsalz.
noniakalische Bleizuckerlösung nur unvollständig gefällt. Kann aus einer
en Lösung in Alkohol (von 90%) durch alkoholisches Kali völlig ausge-
pec. Gew. der wässrigen Lösungen: MEISSL.
a.BaO. Wird durch Fällen einer Lösung von Galaktose in verdünntem Holz-
scher Barytlösung erhalten. Amorph.

etraschwefelsäure $C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung* Entsteht, neben Glukose-
e, beim Lösen von Milchzucker in Schwefelsäurechlorid SO_3HCl (CLAESSON,
).

$C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von

1 Thle. Galaktose mit 6—8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160°. — Gummiartig.]
bei 62° und schmilzt bei 66—67°.

4. Cerasinose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Ist das erste Umwandlungsprodukt der
säure $C_{12}H_{22}O_{11}$ aus Kirschgummi (MARTIN, *Sachsse*, Phytochemische Untersu
Leipzig 1880 S. 78). — Krystalle. Erweicht und bräunt sich schon unter 100°.
hygroskopisch. 100 Thle. Cerasinose reduciren 200 Thle. CuO (100 Thle.
reduciren 225 Thle. CuO). $[\alpha]_D = +89,09°$. Die feste Cerasinose geht bei länge
bewahren ($1^1/_2$ Jahre) vollständig in Arabinose über. Dieselbe Umwandlung erfol
in 2 Stunden beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 100°.

5. Sorbin $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Bei der Gährung von Vogelbeerensaft (Sorbus a
(PELOUZE, *A.* 83, 47). Ist im Safte reifer Vogelbeeren nicht enthalten (BYSCHL
664). Wird die im Safte enthaltene Aepfelsäure vor der Gährung entfernt,
man nachher kein Sorbin (DELFFS, *J.* 1871, 799). DELFFS betrachtet dahe
säure als die Muttersubstanz des Sorbins. Nun ist aber im Vogelbeersafte ei
Zuckerart aufgefunden worden, der Sorbit $C_6H_{14}O_6$, der sich vom Sorbin um
Wasserstoff unterscheidet, also ebenso wie der Mannit von der Glukose. Viel
daher Sorbit die Stammsubstanz des Sorbins. — *Darstellung.* Der im Sept
sammelte Vogelbeersaft bleibt 13—14 Monate hindurch in Schüsseln sich selbst ü
Dann filtrirt man und verdunstet das Filtrat bis zum dicken Syrup (PELOUZE).

Rhombische Krystalle. Schmeckt so süſs wie Rohrzucker. Spec. Gew. =
15°. Löslich in $^1/_2$ Thl. Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Link
Gährt nicht mit Hefe. Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Reducirt FEH
Lösung. — Bei der Gährung mit faulem Käse und Kreide entstehen Alkohol, M
und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 350). — Von Salpetersäure wird S
Oxalsäure (PELOUZE), Weinsäure und Traubensäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242)
— Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd wird Glykolsäure gebildet (HL
HABERMANN, *A.* 155, 129). Verbindet sich mit Kochsalz. — Wird von Bleie
gefällt, wohl aber nach dem Zusatz von Ammoniak.

Erhitzt man Sorbin einige Zeit auf 150—180°, so bleibt ein dunkelrother B
von **Sorbinsäure** $C_{32}H_{36}O_{15}$ (?). Die Säure ist amorph, dunkelroth, unlöslich i
und Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Letztere Lösungen geben mit den meiste
salzen gefärbte Niederschläge z. B. $C_{32}H_{36}O_{15}.3PbO$.

6. Eucalyn $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, beim Ko
Melitose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mit verdünnter Schwefelsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 72).
schwach süſs. Rechtsdrehend. Gährt nicht mit Hefe (Unterschied und Tren
Glukose). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Bräunt sich mit Alkalien. Liefer
Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Schwefelsäure
ändert.

7. Inosit (Phaseomannit) $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Musl
(SCHERER, *A.* 73, 322), namentlich im Herzmuskel (SOKOLOW, *A.* 81, 375), in d
den Nieren, der Leber und Milz des Ochsen (CLOËTTA, *A.* 99, 289); im Ochsengehirn
50 Pfund Gehirn) (MÜLLER, *A.* 103, 140); im Menschenharn bei Morbus Brightii (
und im Harn Gesunder bei übermäſsiger Wasserzufuhr (KÜLZ, *Fr.* 16, 135). -
grünen Schnittbohnen (unreife Früchte von Phaseolus vulgaris) (VOHL, *A.* 99, 125
grünen Schoten und unreifen Samen der Gartenerbse, in den unreifen Früchten
und Acacie, in den Sprossen der Kartoffeln, in dem grünen Kraut und den
Beeren des Spargels u. s. w. (MARMÉ, *A.* 129, 222). In den Blättern von
excelsior (GINTL, *J.* 1868, 800; 50 Pfund Blätter liefern 10 g Inosit); im Tr
(HILGER, *A.* 160, 334); im jungen Weinlaub, aber nicht in den während des
gesammelten Blättern (NEUBAUER, *Fr.* 12, 45); in den Walnussblättern (TANRET,
Bl. 29, 74). — *Darstellung.* Aus Fleisch. Man erschöpft Herzmuskel, Ochsenlun
mit Wasser, setzt etwas Essigsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das Filt
man mit Bleizucker, filtrirt und fällt nun den Inosit durch Bleiessig aus. Der N
wird unter Wasser mit H_2S zerlegt, die wässrige Lösung concentrirt und mit Al
setzt (CLOËTTA). — Aus Bohnen, Traubensaft u. s. w. Man neutralisirt den wäs
zug mit Baryt, fällt mit Bleizucker und das Filtrat davon mit Bleiessig. — Die con
Lösung versetzt man mit einem Gemisch von 10 Thln. Alkohol und 1 Thle. Aether

Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1868, 800). Verwittert an der Lu
Gew. = 1,535 (TANRET, VILLIERS, *Bl.* 31, 138). Verliert das Krystallwasser
Schmilzt bei 150—160° (VOHL), bei 210° (SCHERER). Optisch-inaktiv. — Löslich in

Wasser von 24° (CLOËTTA). 100 Thle. der gesättigten wässrigen Lösung halten bei 19° 14,2° Thle. krystallisirten Inosit (Spec. Gew. dieser Lösung = 1,0548) (VOHL, *A.* 105, 330). Spec. Gew. der gesättigten wässrigen Lösung bei 10,5° = 1,028; dieselbe hält 6,35°, wasserfreien Inosit (GINTL). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmeckt süfs. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien; wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht verändert. — Gährt nicht mit Hefe. Mit faulem Käse oder Fleisch und Kreide in Berührung, geht es aber in Buttersäure und gewöhnliche Milchsäure über (SCHERER; HILGER; VOHL, *B.* 9, 984). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig erfolgt aber die Ausscheidung einer durchsichtigen Gallerte, die nach wenigen Augenblicken kleisterartig wird und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum der Formel $2C_6H_{12}O_6.5PbO$ (?) entspricht (CLOËTTA).

Reaktionen auf Inosit. Man verdampft ein Gemisch von Inosit und Salpetersäure auf dem Platinbleche fast bis zur Trockne, übergiefst den Rückstand mit NH_3 und etwas $CaCl_2$ und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockne. Es hinterbleibt ein rosenrother Fleck (SCHERER, *A.* 81, 375). — Man verdunstet eine (wässrige) Inositlösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt einen Tropfen Quecksilbernitratlösung (wie sie bei der Liebig'schen Harnstofftitrirung benutzt wird) hinzu. Es entsteht ein gelber Niederschlag, den man auf der Schalenwand ausbreitet, und der bei weiterem vorsichtigen Erwärmen roth wird. Beim Erkalten verschwindet die Färbung, kehrt aber bei gelindem Erwärmen wieder. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit (z. B. Harn) Albuminate, so sind diese zunächst durch Essigsäure auszufällen, dann schlägt man den Inosit durch Bleiessig nieder (GALLOIS, *Fr.* 4, 264).

Hexanitrat $C_6H_6(NO_3)_6$. *Darstellung.* Man trägt wasserfreien Inosit in gut gekühlte Salpetersäure (Monohydrat) oder in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure ein und fällt hierauf mit Wasser. Den Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol und erhält zunächst Krystalle des Hexanitrates, während das Trinitrat gelöst bleibt (VOHL, *A.* 101, 50; *B.* 7, 106). — Rhombische Tafeln und Säulen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Explodirt heftig unter dem Hammer. Wird von Kalilauge schon in der Kälte unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Trinitrat $C_6H_9(NO_2)_3O_6$. *Bildung.* Siehe Hexanitrat. — Nadeln.

Scyllit $C_6H_{12}O_6$. *Vorkommen.* In den Organen der Plagiostomen; am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hays, aufserdem in der Leber dieser Thiere u. s. w. (STAEDELER, FRERICHS, *J.* 1858, 550). — *Darstellung.* Wie bei Inosit. Monokline Prismen. Wasserfrei. Schmeckt schwach süfslich. Wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt. In Wasser schwerer löslich als Inosit, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird durch Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht Fehling'sche Lösung. — Giebt nicht die Inositreaktion mit HNO_3, NH_3 und $CaCl_2$.

Dambose $C_6H_{12}O_6$. *Vorkommen.* Als Monomethyläther im Borneo-Kautschuk und als Dimethyläther im Gabon-Kautschuk (GIRARD, *Z.* 1869, 66). *Darstellung.* Man erhitzt Dambonit mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° und fällt die gebildete Dambose durch Alkohol von 95%. — Sechsseitige Prismen. Schmilzt bei 212° (GIRARD, *J.* 1873, 813). Inaktiv. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr beständig. Wird bei 230° nicht verändert. Brom wirkt bei 160° nicht ein. Löst sich unverändert in rauchender Salpetersäure; beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Wird von Alkalien nicht angegriffen. — Verbindet sich mit Basen. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt, aber nicht durch neutrale Bleizuckerlösung. Nicht gährungsfähig. Giebt mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure.

$C_6H_{12}O_6.BaO$ (bei 110°). *Bildung.* Beim Fällen einer wässrigen Damboselösung mit einer Lösung von Baryt in Holzgeist. — Leicht veränderlicher Niederschlag. — $C_6H_{10}O_6.Pb.PbO$ (bei 110°). *Bildung.* Durch Fällen mit alkoholischer, mit NH_3 versetzter, Bleizuckerlösung. — In Wasser löslicher Niederschlag.

Monomethyläther (Bornesit) $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}(CH_3O)_6$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Borneo (GIRARD, *Z.* 1871, 335). — *Darstellung.* Der Kautschuk wird in Cylindern ausgepresst und die erhaltene salzige und zuckrige Flüssigkeit verdunstet. — Vierseitige, rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in conc. Alkohol. Schmelzp.: 175°. Sublimirt bei 205° unter geringer Zersetzung. Rechtsdrehend. Nicht gährungsfähig; reducirt nicht Fehling'sche Lösung, erlangt aber diese Fähigkeit nach dem Behandeln mit verd. Schwefelsäure. — Geht bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure in eine explosive Nitroverbindung über, die sich nicht in Wasser löst, aber aus Alkohol krys-

tallisirt und bei 30—35° schmilzt. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° in Jodmethyl und Dambose.

Dimethyläther (Dambonit) $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O = C_6H_{10}(CH_3)_2O_6 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Gabon, der von Lianen stammt und von den Eingeborenen n'dambo genannt wird (GIRARD). — *Darstellung.* Der Kautschuk schliefst eine wässrige Flüssigkeit ein, die man durch Auspressen des Kautschuks gewinnt. Dieselbe wird in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. — Schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 195°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—210° unzersetzt in langen Nadeln. Gährt nicht; wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° in Jodmethyl und Dambose. — Wird beim Erhitzen mit Salpetersäure zu Oxalsäure und Ameisensäure oxydirt. — Optisch-inaktiv. — $C_8H_{16}O_6.KJ$. *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen der beiden Bestandtheile. — Krystalle.

Damboseschwefelsäure $C_6H_8SO_7$ (?). *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Dambose mit kaltem Vitriolöl. $C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4 = C_6H_8SO_7 + 3H_2O$ (GIRARD, *Z.* 1866, 68). — Die freie Damboseschwefelsäure ist ein dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von Dambose. Reducirt sofort Fehling'sche Lösung. — Die Salze sind gummiartig, leicht löslich in Wasser und werden aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Sie zersetzen sich nicht bei 150°. — $(C_6H_7SO_7)_2Ba$ (?).

Matezit $C_{10}H_{20}O_9$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Madagaskar, der von einer Liane stammt und von den Eingeborenen mateza roritina genannt wird. Der Matezit findet sich in einer wässrigen Flüssigkeit gelöst, mit welcher die Poren des Kautschuks angefüllt sind (GIRARD, *Bl.* 21, 220).

Krystallwarzen. Schmelzp.: 181°. Sublimirt bei 200—210°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Verhält sich ganz wie Dambonit, ist nur stark rechtsdrehend. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Matezodambose $C_9H_{18}O_9$: $C_{10}H_{20}O_9 + HJ = CH_3J + C_9H_{18}O_9$. Letztere ist isomer mit Dambose. $C_9H_{18}O_9 = 1\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6$. Sie verhält sich auch ganz wie Dambose, ist aber in Wasser leichter löslich als Dambose, dreht schwach nach rechts und schmilzt bei 235°.

10. Phenose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Benzol verbindet sich mit unterchloriger Säure zu dem Trichlorhydrin $C_6H_6(ClHO)_3 = C_6H_9Cl_3O_3$, das beim Behandeln mit Soda in Kochsalz und Phenose zerfällt. $C_6H_9Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3HCl$ (CARIUS, *A.* 136, 323). *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$ in etwas Alkohol, verdünnt mit Wasser, bis eine 1 procentige Lösung entsteht und setzt dann (3 Mol.) Soda hinzu und erhitzt 6—8 Stunden lang im Wasserbade. Dann neutralisirt man genau mit Salzsäure, schüttelt die Flüssigkeit (zur Entfernung von Benzoësäure u. s. w.) mit Aether aus und verdunstet vorsichtig fast zur Trockne. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man zunächst das Chlor durch Bleizucker und fällt dann mit Bleiessig die Phenose aus.

Amorph. Zerfliefst an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Zersetzt sich schon etwas über 100°. Wird von Alkalien und Säuren leicht gebräunt und in Huminkörper umgewandelt. Löst Metalloxyde. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — Gährt nicht mit Hefe oder mit faulem Käse. — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. — Giebt bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure (sekundäres?) Jodhexyl $C_6H_{13}J$. — Verhindert die Fällung des Kupferoxydes durch Aetzkali. — Löst Kalk- und Barythydrat. — Giebt beim Fällen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen flockigen Niederschlag $C_6H_6Pb_3O_6$ (bei 60°). — Verbindet sich mit NaCl (?). — Erhitzt man Phenose mit überschüssigem Barythydrat auf 100°, so geht sie in eine amorphe, zerfliefsliche Säure $C_6H_{12}O_6$(?) über, deren amorphe Salze in Wasser leicht löslich sind. Ihr Silbersalz wird erst bei längerem Kochen reducirt, und die Alkalisalze geben schon mit Bleizucker einen Niederschlag. Die Säure reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure reducirt.

Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$. *Darstellung.* Man bereitet sich unterchlorige Säure durch Behandeln von je 216 g HgO und 1 Liter Wasser mit Chlor, fügt je 26 g Benzol hinzu, lässt 2 Tage lang im Dunkeln kalt stehen und fällt dann das gelöste Quecksilber durch H_2S. — Die wässrige Flüssigkeit sättigt man mit NaCl und schüttelt hierauf mit Aether aus.

Sehr dünne Blättchen. Schmelzp.: 10°. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt unter Abgabe sämmtlichen Chlors. Aetzende Alkalien bewirken totale Zerlegung, mit sehr verdünnter Sodalösung kann Phenose erhalten werden. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Jodhexyl.

l. Mannitose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Mannitsäure und einer nicht ährungsfähigen Zuckerart (Mannitan oder polymeres Trioxymethylen), bei der Oxy-ation von Mannit mit Platinmohr. Aus dem Produkt entfernt man durch Bleiessig ie Mannitsäure und erhält dann ein Gemenge von Mannitose und Mannitan (?) (GORUP, . 118, 273).

Syrup. Optisch-inaktiv. Verbindet sich nicht mit Kochsalz. Verhält sich gegen lkalien, FEHLING'sche Lösung und Hefe wie Glukose. — $2C_6H_{12}O_6$.KHO. *Darstellung.* urch Fällen einer alkoholischen Mannitoselösung mit alkoholischem Kali.

Bei vorsichtiger Behandlung von Mannit mit Salpetersäure bei niederer Temperatur ent-eht ebenfalls ein gährungsfähiger Zucker (Mannitose?) (GORUP). Bei der Gährung von annit durch thierische Gewebe (Testikel, Pankreas) erhielt BERTHELOT (*J.* 1856, 665) ährungsfähigen, Kupferoxyd reducirenden, Zucker (Mannitose?).

XXXVI. Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ unterscheiden sich von den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ durch n halbes Molekül Wasser. Sie können als Doppeläther der letzteren betrachtet werden. im Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in der That, unter Wasserauf-hme, in 2 Mol. der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$.$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Wie scheint, liefern hierbei alle Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ wenigstens 1 Mol. Glukose.

			Zerfällt beim Behandeln mit H_2SO_4 in
…zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	werden durch Alkalien nicht gebräunt; reduciren kein Kupferoxyd	gähren nicht mit Hefe.	Glukose und Levulose.
…itose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			blos Glukose (?)
…alose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$			blos Glukose (?)
…litose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$	werden durch Alkalien gebräunt; reduciren Kupferoxyd.	gähren mit Hefe.	Glukose und Eucalyn.
…ltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			Glukose.
…chzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$		gährt nicht mit Hefe.	Glukose und Galaktose.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure geben nur Milchzucker und Melitose Schleimsäure.

1. Rohrzucker (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzen-he, nach JODIN (*Bl.* 31, 137) vorzugsweise in solchen Pflanzentheilen, die kein Chloro-ll enthalten. Am meisten im Zuckerrohr (Saccharum officinarum), welches 16–18% zucker enthält (POPP, *Z.* 1870, 329). Die Zuckerhirse (Sorghum saccharatum) zur Zeit der Reife etwa 9% Zucker (GOESSMANN, *A.* 104, 335). Nach LEPLAY und xxox (*J.* 1858, 486) enthält die Zuckerhirse („der Sorgho") in der ersten Vegetations-nur Glukose. Die Stämme einiger Palmen (Javapalme: Saguerus Rumphii, BERTHE-, *A. ch.* [3] 55, 286; Arenpalme: Arenga sacharifera) enthalten so viel Rohrzucker, dass seine Gewinnung daraus lohnt (z. B. auf Java). Im Zuckerahorn (Acer saccharinum) RTHELOT). Runkelrüben (Beta vulgaris) halten 7—11%, zuweilen bis zu 14% Rohr-er. In der Mohrrübe (Daucus Carota) (SCHMIDT, *A.* 83, 326). Die Krappwurzel ia tinctorum) hält etwa 14—15% Zucker (STEIN, *J.* 1869, 798). Die Kaffeebohnen n 6—7% Zucker (STENHOUSE, GRAHAM, CAMPBEL, *J.* 1856, 814). In den Wallnüssen, elnüssen, süfsen und bittern Mandeln ist nur Rohrzucker enthalten (PELOUZE, *J.* 1855,). In den Früchten des Johannisbrotbaumes (Ceratonia siliqua) (BERTHELOT). Vor-men in anderen Früchten — s. Levulose. — In den Nektarien einiger Blüthen e einzige Blumenkrone von Cactus Ackermanni liefert 0,1 g Zucker) (BRACONNOT, . Jahresb. 24, 454); in den Blüthen von Rhododendron ponticum (BRACONNOT; AMER, *J.* 1849, 464). Im Honig. Die Bienen sammeln nur den Honig, vermögen nicht Zucker zu modificiren. Dem Honig kommt daher eine wechselnde Zusammen-ng zu. Der Honig, von ausschliefslich mit Glukose gefütterten Bienen, enthält nur ose (RÖDERS, *J.* 1863, 574). — *Darstellung.* Aus Runkelrüben. Der Rohrzucker war früher in Indien und China, in Europa erst seit Alexander dem Grofsen, bekannt. Die benutzten Honig statt Zucker. In den Runkelrüben wies MARGGRAF (1747) den Rohr-r nach. Die Darstellung daraus im Grofsen hat zuerst ACHARD ausgeführt. Die ge-enen Rüben werden zerkleinert und dann durch Pressen oder Centrifugiren der Saft abge-en. Oder man unterwirft die Rüben einer Auslaugung durch Wasser (SCHÜTZENBACH's ationsverfahren). Am verbreitetsten ist das sog. Diffusionsverfahren, nach welchem die

durch besondere Maschinen in kleine Späne zerschnittenen Rüben mit heißem Dünnsaft (schwache Zuckerlösung, von früheren Operationen herrührend) übergossen werden. Man laugt sie dann durch immer schwächere Zuckerlösung, zuletzt durch Wasser aus. Der concentrirte Zuckersaft wird dann der Scheidung (Defäcation) unterworfen, d. h. mit Aetzkalk erhitzt, wodurch verschiedene Beimengungen gefällt werden. Dann sättigt man mit Kohlensäure (Saturation) und filtrirt den erhaltenen Dünnsaft durch Knochenkohle. Der Scheideschlamm wird in Filterpressen gepresst und durch Dampf ausgewaschen. Der filtrirte Dünnsaft wird nun unter vermindertem Druck eingekocht. Zunächst im ROBERT'schen Apparat, aus welchem er als Dicksaft in die kugelförmige Vacuumpfanne tritt. Hier wird er bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann als Füllmasse in flache Kästen abgelassen. Es erfolgt eine Krystallisation (erstes Produkt), von der man die Mutterlauge abtropfen lässt. Das vollständige Verdrängen der Letzeren geschieht durch Waschen mit Wasser („Decken") oder zweckmäßiger durch Centrifugiren. Man gewinnt so den Rohzucker, während die Mutterlauge bei weiterer Concentration noch ein zweites, drittes und viertes Produkt liefert. Es bleibt schließlich ein nicht mehr krystallisirbarer Syrup (Melasse) übrig, aus welchem man durch Gähren Alkohol gewinnt. Die Schlempe wird verdampft, der Rückstand geglüht und als Schlempekohle auf Potasche und Chlorkalium verarbeitet. Der Rohzucker wird raffinirt, d. h. man löst ihn in Wasser, klärt ihn durch Blut u. s. w., filtrirt über Kohle und verdampft die Lösung im Vacuum. Die eingedickte Lösung kommt dann in die Zuckerhutformen, wo der Zucker in den bekannten Formen erstarrt. Die eingeschlossene Mutterlauge wird abgesogen (im Nutschapparat), der Zuckerhut mit Wasser gewaschen („gedeckt"), getrocknet und endlich glatt geschliffen. Um den Zucker völlig zu bleichen, d. h. ihm den gelben Farbenton zu nehmen, setzt man dem Zuckersyrup, vor dem Ablassen in die Hutformen, Ultramarin zu. Lässt man den Rohrzucker langsam an Schnüren krystallisiren, so erhält man den Kandis. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Zucker heißt Raffinade, der in einer Operation gewonnene Zucker Melis. — Die Gewinnung von Zucker aus Zuckerrohr gleicht jener aus Rüben, nur ist die Arbeit einfacher, weil das Zuckerrohr reicher an Zucker ist und weniger Nebenbestandtheile enthält. Der Rohzucker heißt Moscovade, das gereinigte Produkt Cassonade. — In den Vereinigten Staaten und in Canada wird Zucker aus Ahornsaft gewonnen.

Darstellung im Kleinen (Abscheidung von Rohrzucker aus Pflanzensäften). Man [...] Kalkhydrat in der Zuckerlösung, erhitzt die Lösung zum Kochen und filtrirt den Niederschlag $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ heiß ab. Das Filtrat sättigt man wieder mit $Ca(OH)_2$, erhitzt zum Kochen u. s. w. Die gesammelten Niederschläge werden durch CO_2 zerlegt (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). — Man ermittelt den Zuckergehalt und fügt auf 1 Mol. Rohrzucker 3 Mol. Kalkhydrat hinzu, man lässt einige Zeit stehen, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand von Kalksaccharat auf 110° und wäscht ihn mit 10procentigem Alkohol aus (SCHEIBLER'S Elutionsverfahren, WAGNER'S Jahresb. 1866, 393).

Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 1,593 bei 3,9° (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/59); 1,588 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,5951 bei 15° (MATEGCZEK, *J.* 1874, 882). Kubische Ausdehnung bei 0—100° = 0,01116 (JOULE, PLAYFAIR). Rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen hängt von der Concentration der Lösungen ab. Enthalten 100 g einer wässrigen Lösung von 17,5° (die spec. Gew. und Volumina auf Wasser von 17,5° bezogen) p g Rohrzucker, so ist:

$$\text{wenn } p = 5\text{—}18 \quad [\alpha]_D = 66{,}7268 - 0{,}015\,534.\,p - 0{,}000\,052\,396.\,p^2$$
$$p = 18\text{—}69 \quad [\alpha]_D = 66{,}3031 + 0{,}015\,016.\,p - 0{,}000\,3981.\,p^2$$

(TOLLENS, *B.* 10, 1411).

Enthalten 100 ccm Lösung bei 17,5° (alle Volumina auf Wasser von 17,5° bezogen) c g Zucker, so ist, wenn

$$c < 10{,}4 \quad [\alpha]_D = 66{,}639 - 0{,}020\,8195.\,c + 0{,}000\,346\,03.\,c^2$$
$$c = 10{,}4 - 85{,}7 \quad [\alpha]_D = 66{,}453 - 0{,}001\,236\,21.\,c - 0{,}000\,117\,037.\,c^2$$
$$\text{oder allgemein und abgekürzt} \quad [\alpha]_D = 66{,}541 - 0{,}008\,41532.\,c.$$

(SCHMITZ, *B.* 10, 1420). — Alkalien (SOSTMANN, *J.* 1866, 666) und Erden (BODENBENDER, *J.* 1865, 601) schwächen das Drehungsvermögen des Zuckers, besonders in concentrirten Lösungen (PELLET, *J.* 1877, 188). In anderen Lösungsmitteln ist das Drehungsvermögen ein etwas größeres. Dasselbe beträgt für 10procentige Lösungen: in Wasser = 66,6[...] in Weingeist und Wasser = 66,827°; in Aceton und Wasser = 67,396; in Holzgeist und Wasser = 68,628° (TOLLENS, *B.* 13, 2303).

Löslichkeit des Rohrzuckers. 1 Liter der bei 15° gesättigten wässrigen Lösung enthält 910,819 g Zucker und 434,263 g Wasser und besitzt ein spec. Gew. = 1,345 082 (MICHAELIS, KRAFFT, *J.* 1854, 296). — 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 198,6 g und bei [...] 245,0 g Zucker; 100 Thle. Lösung enthalten bei 12,5° 66,5 Thle. und bei 45° 71 Thle. Zucker (COURTONNE, *A. ch.* (5) 12, 569).

ec. Gew. der wässrigen Zuckerlösungen bei 17,5° (BRIX, *J* 1854, 618).

ker	Spec. Gew.	°/o Zucker	Spec. Gew.	°/o Zucker	Spec. Gew.	°/o Zucker	Spec. Gew.
)	1,0070	25,35	1,1077	47,73	1,2203	71,20	1,3585
)	1,0213	29,03	1,1205	51,55	1,2414	75,27	1,3846
)	1,0360	32,72	1,1429	55,47	1,2632	79,39	1,4118
!	1,0588	36,44	1,1613	59,29	1,2857	81,47	1,4267
;	1,0746	40,17	1,1815	63,22	1,3091	83,56	1,4400
)	1,0909	43,94	1,2000	67,19	1,3333	85,68	1,4545

Temperatur	°/o Zucker	Spec. Gew. der Lösung bei 17,5°
0°	65,0	1,3198
14	66,0	1,3258
40	75,8	1,3879

BLER, *B.* 6, 343).

sdehnung der wässrigen Zuckerlösungen: GERLACH, *J.* 1859, 48. Dampftension ssrigen Zuckerlösungen: WÜLLNER, *J.* 1858, 45.

Löslichkeit des Zuckers in wässrigem Weingeist.

°/o ol	Temperatur	Spec. Gew. der Lösung bei 17,5°	100 ccm Lös. halten g Zucker	Volum °/o Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. der Lösung bei 17,5°	100 ccm Lös. halten g Zucker
	0	1,2991	80,7		0	1,0500	32,9
)	14	1,3000	81,5	60	14	1,0582	33,9
	40	—	95,4		40	—	49,9
	0	1,2360	74,2		0	0,9721	18,2
)	14	1,2662	74,5	70	14	0,9746	18,8
	40	—	90,0		40	—	31,4
	0	1,2293	65,5		0	0,8931	6,4
)	14	1,2327	67,9	80	14	0,8953	6,6
	40	—	82,2		40	—	13,3
	0	1,1823	56,7		0	0,8369	0,7
)	14	1,1848	58,0	90	14	0,8376	0,9
	40	—	74,9		40	—	2,3
	0	1,1294	45,9		0	0,8062	0,1
)	14	1,1305	47,1	97,4	14	0,8082	0,4
	40	—	63,4		40	—	0,5

BLER, *B.* 5, 343).

hrzucker schmilzt bei 160° (BERZELIUS), bei 180° (PELIGOT, *A.* 30, 81). Erhitzt n Zucker rasch auf 160° und erhält ihn, nach dem Schmelzen, einige Zeit in der , so verwandelt er sich ohne Gewichtsverlust in ein Gemenge von Glukose und an. Durch Hefe vergährt aus diesem Gemenge nur die Glukose; auch wird G'sche Lösung nur durch die darin vorhandene Glukose reducirt. Behandelt man menge mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in Invertzucker über (GÉLIS, (3) 57, 234). — Bei längerem Erhitzen auf 160°, rascher bei 210—220°, verliert hrzucker Wasser und geht in mehr oder weniger gefärbten Caramel über. Bei ckncn Destillation von Zucker entstehen Essigsäure, wenig Aldehyd, Aceton und che Produkte (VÖLCKEL, *A.* 85, 59; KAISER, *J.* 1862, 472). Daneben entweichen O_2, CO und etwas CH_4 (VÖLCKEL, *A.* 86, 63). Bei der Destillation von Zucker alk werden Essigsäure, Aceton, Metaceton $C_6H_{10}O$ (FREMY, *Berz. Jahresb.* 16, OTTLIEB, *A.* 52, 127; SCHWARZ, *A.* 76, 292) und Phoron $C_9H_{14}O$ (BENEDIKT, *A.* 04) gebildet. In den entweichenden Gasen lassen sich Aethylen, Propylen und nachweisen (BERTHELOT, *J.* 1858, 220).

llig reiner Zucker bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, sind ihm aber u. a. Körper beigemengt, so geht er allmählich in Invertzucker über (MONIER, , 766). — Beim Erhitzen von Zucker mit Wasser im Rohr auf 160° wird Kohlen- geschieden und CO_2 und Ameisensäure gebildet. Mit Alkohol findet bei 160°

keine Zersetzung statt (LOEW, *Z.* 1867, 510). Erhitzt man den Zucker mit Wa 280°, so erhält man, neben Kohle und viel CO_2, etwas Brenzkatechin $C_6H_6O_2$ (*B.* 4, 16). —

Ozon wirkt auf Rohrzucker nur bei Gegenwart von ätzenden oder kohle Alkalien und erzeugt CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 110, 103; 125, 211 Gegenwart von etwas Kalkhydrat wird Rohrzucker durch lufthaltiges Terpenti mählich zu Oxalsäure oxydirt (BERTHELOT, *J.* 1859, 59). — Rohrzucker entzünd beim Zusammenreiben mit (8 Thln.) Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *A.* 30, 88). Beim mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen CO_2 und Ameisensäure (STÜRENBURG, 291). Dieselben Produkte erhält man bei der Destillation von Zucker mit Bra und Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 14, 186) oder mit Kaliumdichromat und ver Schwefelsäure. — Kaliumpermanganatlösung erzeugt Oxalsäure, dann CO_2 (PELOUZE, *A.* 19, 282) und (nach MAUMENÉ, *Bl.* 30, 99) noch andere Säuren (G säure?). — Bei der Behandlung mit Chlor und dann mit Silberoxyd entsteht Gluk $C_6H_{12}O_7$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Zuckersäure, Oxalsäure, säure $C_5H_8O_7$, Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381) gebil Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrorohrzucker $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ (?) (SOBRE 64, 398; SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, 1146; REINSCH, *J.* 1849, 469, A. und W. K 1855, 657).

Ammoniak verbindet sich bei 100—150° (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 910), b (THÉNARD, *J.* 1861, 909 u. 911) mit Rohrzucker unter Bildung stickstoffhaltiger Pr Noch leichter wirkt Ammoniumphosphat ein (THÉNARD, *J.* 1861, 913; SCHOONBR 1861, 721). Rohrzucker und $(NH_4)HS$: THÉNARD, *J.* 1863, 761. — Rohrzuck bindet sich mit Erden und einigen Metalloxyden, mit Alkalisalzen. — Er bräu nicht beim Kochen mit Alkalien und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali: CO_2, A säure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton und Metaceton (GOTTLIEB, 121). — Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150° entsteht viel Milchsäure, neben CO_2 und Oxalsäure (SCHÜTZENBERGER, *B.* 9, 448). — Rohrzucker reducirt nich LING'sche Lösung. Er scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung, nur auf Zus Natronlauge, in der Wärme, einen Silberspiegel ab (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133). zucker löst sich ohne Schwärzung in Vitriolöl; beim Erwärmen tritt aber Verl ein, und es entweicht ein Gemenge von CO, CO_2 und SO_2, in welchem das Koh überwiegt (FILHOL, *A.* 56, 219; MARCHAND, *A.* 60, 262). Beim Behandeln mit H absolutem Alkohol in der Kälte geht Rohrzucker in die isomere Digluko Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure oder Oxalsäure) geht Roh in Invertzucker über, d. h. in das Gemenge von Glukose und Levulose. Umwandlung bewirkt wässrige Kohlensäure, in der Kälte langsam, rasch b hitzen. Mit CO_2 gesättigte Zuckerlösung wird durch einstündiges Erwärmen i auf 100° völlig in Invertzucker verwandelt (LIPPMANN, *B.* 13, 1823). Kocht ma zucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure, so wandelt sich die Levulose in Levulinsäure $C_5H_8O_3$ um. In Schwefelsäurechlorid SO_3HCl löst sich Roh unter Bildung von Glukose- und Levulosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] — Mit organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure . . .) verbin Rohrzucker bei 120°, unter Wasseraustritt, und Bildung von Glukoseestern. Se der Einwirkung eines Gemenges von Bromäthyl und Kali auf Rohrzucker ents Glukoseäthyläther. Mit Essigsäureanhydrid können aber Rohrzuckerester dargestellt

Rohrzucker unterliegt nicht direkt der Alkoholgährung. Lange mit Hefe rührung tritt allerdings Gährung ein, aber nur weil der Rohrzucker durch d zunächst in Invertzucker übergeführt wird. — Mit faulem Käse und Base Eisen u. s. w.) in Berührung, welche die freie Säure sättigen, unterliegt der Zu Milchsäure- und dann der Buttersäuregährung. — Durch ein besonderes Ferme eine Cellulosegährung bewirkt, durch welche Cellulose und Levulose gebildet $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$. DURIN (*J.* 1876, 947) beobachtete diese Gähr Runkelrübensafte; dieselbe kann aber auch durch Rapssamen hervorgerufen we Zucker wirkt fäulnisshemmend (Einmachen der Früchte in Zucker).

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers. 1. Auf optischem Löst man 26,068 g Rohrzucker zu 100 ccm wässriger Lösung bei 17,5° (gegen Wa derselben Temperatur), so entspricht, bei Beobachtungsröhren von 200 mm, jeder Saccharimeters (mit Quarzkeilcompensation von VENTZKE-SOLEIL u. s. w.) 1 % Z der angewandten Substanz (TOLLENS, *B.* 11, 1800).

2. Auf chemischem Wege. Man führt den Rohrzucker in Invertzucker ü bestimmt den letzteren mit FEHLING'scher Lösung. — Es werden zu diesem Zwe Zucker zu 200 ccm gelöst, 10 Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,11) zugegeben

Gemenge $^{1}/_{2}$ Stunde lang auf 100° (im Wasserbade) erhitzt. Die freie Säure wird, vor dem Zusatz der Kupferlösung, durch Soda abgestumpft (NICOL., *Fr.* 14, 180). Bei Anwendung von Schwefelsäure sind 2 g Zucker mit 30 ccm Säure (2 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,160 in 1 Liter Wasser) 3 Stunden lang im Rohr auf 130° zu erhitzen (NICOL.). 2 Mol. Invertzucker (360) in 1 procentiger Lösung reduciren 10,1 Atom Kupferoxyd in unverdünnter und 9,7 At. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 234). Invertzucker reducirt genau ebenso viel Kupferoxyd wie Glukose, nur muss das Kochen mit der alkalischen Kupferlösung $^{1}/_{4}$ Stunde lang fortgesetzt werden (ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 70).

Verbindungen des Rohrzuckers. $C_{12}H_{21}O_{11}.Na$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Zuckerlösung mit conc. Natronlauge (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230); — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl$. Kleine Krystalle (PELIGOT, *A.* 30, 71). Hält $2H_2O$ (MAUMENÉ, *Bl.* 15, 1); — $2C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl + 4H_2O$. Zufällig erhalten (GILL, *B.* 4, 417); meist krystallisirt nur das Salz $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl + 2H_2O$. — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaBr + 1^{1}/_{2}H_2O$ (GILL, *B.* 4, 418); — $2C_{12}H_{22}O_{11}.3NaJ + 3H_2O$. ...e Krystalle (GILL). — $C_{12}H_{21}O_{11}.K$ (SOUBEIRAN); — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl$. Monokline Krystalle (...OLLETTE, *Bl.* 19, 407); — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl + 2H_2O$. Orthorhombische Krystalle (MAUMENÉ, ... 19, 289).

$C_{12}H_{20}O_{11}.Ca + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Kalkhydrat in Zuckerlösung und ... der Lösung mit Alkohol (PÉLIGOT, *A.* 30, 71; SOUBEIRAN, *A.* 43, 229; PELIGOT, *A.* ... [3] 54, 378; BENEDIKT, *B.* 6, 414). Leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung trübt ... beim Kochen unter Abscheidung des dreibasischen Salzes. — $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$. *Bildung.* ... Fällen einer Lösung von 6—12 Thln. Kalk in 1 Thle. Zucker durch Alkohol (PELOUZE, *J.* ...4, 572; BOIVIN, LOISEAU, *A. ch.* [4] 6, 203). Löslich in 33 Thln. kaltem Wasser. Zer... beim Kochen mit Wasser in das dreibasische Saccharat und freien Zucker. — $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$. ...dung. Beim Kochen der gesättigten Lösungen von Kalkhydrat in Zucker (PELIGOT, *A. ch.* ... 54, 379). 100 Thle. kaltes Wasser lösen weniger als 1 Thl. Salz; löslich in wenigstens ... Thln. siedendem Wasser, sehr löslich in Zuckerwasser. — $C_{12}H_{22}O_{11}.6CaO$. *Bildung.* Beim ... des Tricalciumsaccharates mit Alkohol (DÉON, *Bl.* 17, 155). Verhalten der Zuckerlösungen ... Kalk: DÉON, *Bl.* 16, 26. — Kalkhydrat löst sich in Zuckerwasser bedeutend leichter als ...asser. Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *J.* 1856, 636; PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 383. ...concentrirter die Zuckerlösung ist, um so mehr nimmt sie Kalk auf, annähernd dem ...ältniss $2C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ entsprechend. — Zuckerkalk löst Calciumcarbonat (BARRESWIL, ...UNSFAUT, *J.* 1851, 550), Calciumphosphat (BOBIERRE, *J.* 1851, 550) und viele Metall...e (Al_2O_3, Fe_2O_3, CuO ...). (Tabellen der Löslichkeit: BODENBENDER, 1865, 600). Aus ...Lösungen von Zuckerkalk wird durch CO_2 aller Kalk gefällt.

$C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$. *Darstellung.* Man kocht die Lösung von 1 Thle. Aetzbaryt in 3 Thln. ... mit einer Zuckerlösung (1 Thl. Zucker, 2 Thle. H_2O) (PELIGOT, *A.* 30, 70). — Blatt... Verliert bei 200° kein Wasser. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,1 Thl.; bei 100° ...Thle. Salz (PELIGOT, *A. ch.* [3] 154, 379). Unlöslich in Alkohol.

$C_{12}H_{18}O_{11}.Pb_2$ (bei 106°). *Bildung.* Beim Lösen von Bleiglätte in Zuckerwasser (BERZELIUS). ...stellung. Man fällt Zuckerlösung durch ammoniakalisches Bleiacetat und krystallisirt den ...schlag aus Wasser um (PELIGOT, *A.* 30, 93). Man versetzt Bleizucker mit Zuckerkalk, ... der Niederschlag noch verschwindet (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230). — $C_{12}H_{16}O_{11}.Pb_3$. ...ung. Beim Fällen von Bleizucker mit Zucker und Natronlauge; beim Versetzen von Zucker... mit ammoniakalischem Bleiacetat, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet u. s. w. ...s, LOISEAU, *J.* 1865, 599). — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, ...licht in Zuckerwasser, dabei in das zweibasische Salz übergehend.

$C_{12}H_{22}O_{11}.FeO$ (?). *Bildung.* Bei längerer Berührung von Eisen mit Zuckerwasser, namentlich ...genwart von Salzen ($NaCl$, KNO_3 ...) (GLADSTONE, *J.* 1854, 619). Frisch gefälltes Eisen...hydrat löst sich nicht in Zuckerlösung. — Kupferoxydhydrat löst sich in alkalischen Kupfer... (zu bestimmten Verbindungen? vrgl. HUNTON, *Berz. Jahresb.* 18, 322; LASSAIGNE, *Berz.* ... 23, 380). Bei Gegenwart von Zucker werden viele Metalloxyde (CuO, Fe_2O_3 u. s. w.) ... durch Alkalien gefällt.

Monacetat $C_{14}H_{24}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. ...ucker mit $^{1}/_{2}$—$^{3}/_{4}$ Thln. Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Aether (...TZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 206). Amorph, löslich in Wasser und Alkohol, unlös... in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Mon..., beim Kochen von Rohrzucker mit ($^{1}/_{2}$—$^{3}/_{4}$ Thln.) Essigsäureanhydrid und bleibt, ... Fällen des Monacetates durch Aether, gelöst. — Amorph. Löslich in Wasser, ...ol, Aether.

Heptacetat $C_{26}H_{36}O_{18} = C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_7O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohr-

zucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — G artig, unlöslich.

Oktacetat $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Wie das Heptacetat (SCH BERGER, NAUDIN). — *Darstellung.* Durch Erwärmen von Rohrzucker mit Natriumace Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Gelbes Harz; leicht löslich in Alkohol, u. s. w. Schmelzp.: 78° (H.); spec. Gew. 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). $[\alpha]_D$ = + (D.). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8 Thle. und bei 10° 0,878 Thle. (D.). Giebt beim Verseifen Rohrzucker. — E nicht FEHLING'sche Lösung (H.).

2. Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Manna von Brianço sich als Ausschwitzung auf den jungen Zweigen des Lärchenbaumes (mélèze = larix L.) bildet (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 282). — Neben Rohrzucker und einer förmigen Zuckerart im Turanjbin, einem Exsudat von Alhagi Maurorum, das in als Abführungsmittel und selbst als Nahrungsmittel benutzt wird (VILLIERS, *Bl.* — *Darstellung.* Die Manna von Briançon wird mit Alkohol ausgekocht.

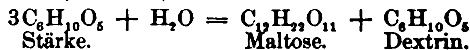
Monokline Krystalle (aus Alkohol von 60°) (V.). Verliert das Krystallwasse bei 100°. Schmilzt gegen 140°. Etwa so süfs wie Glukose. Leicht löslich in kaum in kaltem Alkohol, wenig in kochendem. Bräunt sich nicht mit Alkalien, nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe. Rechtsdrehend. Für die wa Substanz ist $[\alpha]_D = 88{,}51°$ (V.). Geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefel Glukose (?) über. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

3. Trehalose (Mykose) $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 272; MI LICH, *A.* 106, 15). *Vorkommen.* In der Trehala, einer aus Syrien stammende cretion, welche dadurch entsteht, dass ein Rüsselkäfer (Larinus nidificans) die Zweig Echinopsart verzehrt und mittelst der verzehrten Substanzen sich mit einer Hülle (GUIBOURT, *J.* 1858, 485). — Im Mutterkorn (Claviceps purpurea Tub) (M.) und Pilzen (Fungus Sambuci, Agaricus muscarum), zum Theil neben Mannit (in Boletus cens) (MÜNTZ, *J.* 1873, 829). — *Darstellung.* Aus Pilzen (Fung.; Agar.), die bis der Trockensubstanz an Trehalose enthalten (MÜNTZ). Die Pilze werden mit Wasser aus die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann im Wasserb Syrup eingedampft. — Die Trehala wird mit Alkohol ausgekocht.

Rhombische Krystalle. Schmeckt süfs. Schmilzt bei raschem Erhitzen a wird bei 130° wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei 210° (M.). Rechts $[\alpha]_D = 199°$ (B.) (für wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wasser, fast u in kaltem Alkohol. Wird von Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLI Lösung. Gährt nur sehr langsam mit Hefe (wahrscheinlich infolge vorhergehende fikation). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Kochen dünnter Schwefelsäure langsam (B.) in Glukose über (M.).

4. Melitose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 66). *Vorkommen.* australischen Manna (von van Diemensland), die von verschiedenen Eucalyp abstammt. — Zur Darstellung der Melitose wird die australische Manna in heifsem unter Zusatz von Thierkohle, gelöst. — Feine, verfilzte Nadeln. Sehr schwach sü liert bei 100° $2H_2O$, den Rest bei 130°, wobei aber bereits Gelbfärbung eintritt. drehend. $[\alpha]_D = 102°$ (für die wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wa Lösung wird nicht durch Alkohol gefällt. Verhält sich gegen Alkalien und F sche Lösung wie Rohrzucker. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefel Glukose und nicht gährungsfähiges Eucalyn $C_6H_{12}O_6$. Dieselbe Spaltung erfolg durch Hefe, die Melitose gährt, liefert aber nur halb so viel CO_2 und Alkohol gleiches Gewicht krystallisirter Glukose. — Bei der Oxydation durch verdünnte säure entstehen Schleimsäure und Oxalsäure.

5. Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Malz auf neben Dextrin (DUBRUNFAUT, *J.* 1847/48, 793; SULLIVAN, *J.* 1872, 771; SCHULZ 1047). Entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf (DUBRUNFAUT; MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 182), und bei der Einwirkung von oder Diastase auf Glykogen (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413). Bei Temperatur 63° erhält man aus Stärke (mit Malz) auf 2 Thle. Maltose etwa 1 Thl. Dextrin.



$$\underset{\text{Stärke.}}{3C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Maltose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

Bei 64° bis 68—70° entsteht 1 Thl. Maltose auf 2 Thle. Dextrin: $6C_6H_{10}O_5$

$C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. Oberhalb 68—70° entstehen etwa 17,4 Thle Maltose auf 82,6 ile. Dextrin (SULLIVAN, *B.* 9, 949). — *Darstellung.* 2 kg Stärke reibt man mit 9 l sser kalt an, verkleistert im Wasserbade und setzt, sobald die Temperatur auf 60—65° gesunken ist, den bei 40° bereiteten Aufguss von 120—140 g lufttrocknem Malz ein. Das Gemenge bleibt eine Stunde lang bei 60—65° stehen, wird dann zum Kochen erhitzt, heifs filtrirt d das Filtrat in flachen Schalen zum Syrup verdunstet. Den Syrup kocht man mehrere Male t Alkohol (90%) und einmal mit absolutem Alkohol aus. Der letztere Auszug wird zum nnen Syrup verdampft und setzt bald braune Maltose ab. Die Auszüge mit Alkohol (von %) werden zum dicken Syrup verdampft und, nach dem Erkalten, mit der vorher erhaltenen, unen Maltose versetzt. Nach 3—5 Tagen ist alles zum steifen Brei erstarrt, den man mit thylalkohol anreibt, absaugt, einmal mit Methylalkohol wäscht und abpresst. — Je 100 g cken gepresster Maltose werden in 30 ccm heifsem Wasser gelöst und mit 260 ccm Alkohol 0% zum Kochen erhitzt und filtrirt, oder: man löst je 100 g der Maltose in 24 ccm kochenm Wasser, setzt 600 ccm Methylalkohol hinzu, kocht auf und filtrirt. Aus 80procentigem 'eingeist werden schönere Krystalle erhalten, als aus Holzgeist (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 276).

Krystallisirt erheblich leichter, wenn die Lösung in heifsem Alkohol (von 80—85%) ige Zeit kalt, im verschlossenen Gefäfse, stehen bleibt und dann erst verdunstet wird IERZFELD, *B.* 12, 2120). — Sehr feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. e entwässerte Maltose ist äufserst hygroskopisch. Rechtsdrehend; bei 15° ist für eine procentige Lösung $[\alpha]_D = 139,3°$. Das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten Lösung um etwa 18° schwächer als das einer Lösung, die einige Stunden gestanden hat OXHLET). Eine ½—1procentige Maltoselösung reducirt aus unverdünnter und selbst erschüssiger FEHLING'scher Lösung, bei 4 Minuten langem Kochen, constant 6,08 Atomen pferoxyd; aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung wird mehr Kupferoxyd (6,4 s 6,5 Atome) reducirt, und zwar um so mehr, je gröfser der Ueberschuss an FEHLING'her Lösung war (SOXHLET). — Spec. Gew. einer wässrigen Lösung 5,0655 g wasserfreier altose in 100 ccm enthaltend = 1,01992 bei 15,5° (BROWN, HERON, *A.* 199, 201). In kohol schwerer löslich als Glukose (SULLIVAN, *J.* 1874, 884). Wird durch Alkalien gert, gährt mit Hefe. Wird von Diastase nicht angegriffen, geht aber beim Behandeln t verdünnter Schwefelsäure in Glukose über. — Reducirt nicht eine schwach essigsaure sung von Kupferacetat (Unterschied von Glukose) (MUSCULUS, MERING).

Oktacetylmaltose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Beim Kochen von altose mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Kleine ne Säulen.

Milchzucker (Laktose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Milch der Säugere. Im Harne der Wöchnerinnen bei Glykosurie (richtiger Laktosurie) und Milchung (HOFMEISTER, *H.* 1, 101). — Nach BOUCHARDAT (*A. ch.* [4] 27, 84) in der reifen ucht von Achras sapota (aus Cairo), neben Rohzucker. — *Darstellung.* Wird als Nebenduct bei der Käsebereitung gewonnen. Aus der Milch wird das Casein durch Lab gefällt, d das Filtrat, die Molken, zum Syrup verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, zuletzt ch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Der kaufliche Milchzucker ist durch Krystion an Schnüren oder Holzstäben bereitet.

Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 620). Schwach süfs schmeckend. Spec. w. bei 3,9° = 1,534; kubische Ausdehnung zwischen 0—100° = 0,00911 (JOULE, PLAYR, *J.* 1847/48, 59). Spec. Gew. = 1,525 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12,). Die bei 10° gesättigte, wässrige Lösung hält 14,55% Milchzucker und besitzt ein c. Gew. = 1,055 (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 643). Unlöslich in Alkohol und Aether. drehend $[\alpha]_D = 60°$. Verliert bei 140—145° das Krystallwasser. (STAEDELER, ARSE, *J.* 1854, 746); färbt sich bei 150—165° gelblich und geht bei 170—180° in tocaramel $C_6H_{10}O_5$ über (LIEBEN, *J.* 1856, 646). Schmelzp.: 203,5° (LIEBEN). — Bei chem Einkochen einer wässrigen Lösung scheidet sich der Milchzucker wasserfrei in en Krystallen aus, die sich schon in 3 Thln. kalten Wassers unter Temperaturerdrigung lösen. Beim Stehen einer solchen Lösung scheidet sich bald wasserhaltiger chzucker aus. Das Drehungsvermögen des wasserfreien Milchzuckers ist anfangs ge, steigt dann fortwährend und wird beim Erwärmen der Lösung auf 100° sofort cont und dem des gewöhnlichen Milchzuckers gleich. Der krystallisirte Milchzucker zeigt Lösen in H_2O anfangs ein stärkeres Drehungsvermögen, das abnimmt und mit der constant wird. Der bei 130° entwässerte Milchzucker löst sich in Wasser unter nperaturerhöhung (E. ERDMANN, *B.* 13, 2180; vgl. SCHMÖGER, *B.* 13, 1915).

Milchzucker steht, seinem Verhalten gegen Reagenzien nach, in der Mitte zwischen kose und Rohrzucker. Er bräunt sich mit Alkalien und reducirt FEHLING'sche Lösung. Milchzucker zersetzt sich bereits beim Erhitzen mit Wasser auf 105 bis 110° (HOPPE, 1859, 629). Bei 170° entstehen CO_2 und Ameisensäure, unter Abscheidung von Kohle

(LOEW, *Z.* 1867, 510). — Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 98). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsprodukt $C_{12}H_{22}O_{11}.Br_4$; bei der darauf folgenden Behandlung des Produktes mit Silberoxyd wird Laktonsäure $C_6H_{10}O_7$ gebildet. $C_{12}H_{22}O_{11}.Br_4 + H_2O = 2C_6H_{10}O_6 + 4HBr$ (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 122, 96). — Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Zuckersäure, CO_2, Oxalsäure, Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 1) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine explosive Nitroverbindung, die krystallisirt (REINSCH, *J.* 1849, 470) und Krystallwasser enthält (VOHL, *A.* 70, 362). — Beim Kochen von Milchzucker mit überschüssigem Kupferoxyd (d. h. Kupfervitriol und Natron) entsteht Gallaktinsäure $C_{14}H_{10}O_9$, bei weniger Kupferoxyd erhält man daneben Pektolaktinsäure $C_8H_8O_6$ (BOEDEKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 264). — Milchzucker reducirt in der Wärme Silberlösungen. — Mit Kaliumpermanganat und etwas Natron tritt fast vollständige Oxydation zu CO_2 und Wasser ein. Vermindert man die Menge $KMnO_4$, so erhält man daneben Oxalsäure und syrupförmige Säuren, (vielleicht Gallaktinsäure u. s. w.) (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 283). — Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Bernsteinsäure gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker entstehen Mannit, Dulcit, Milchsäure, Weingeist, Isopropylalkohol und Hexylalkohol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 75 und 95). — Milchzucker verbindet sich mit Basen. Er löst Kalk, Baryt, Bleioxyd und 5 Atome Kupferoxyd (HOFMEISTER, *A.* 189, 28). Er verhindert daher die Fällung von Kupferoxyd u. s. w. durch Alkalien. — Milchzucker und Ammoniak: THÉNARD, *J.* 1861, 910 u. 913. — Mit Anilin liefert Milchzucker die Verbindungen $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$. — Milchzucker zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose und Arabinose $C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren auf 100° entstehen, unter Wasseraustritt, zusammengesetzte Aether, welche von der Glykose, resp. Galaktose deriviren (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98). — Nur mit Essigsäureanhydrid können Milchzuckerderivate erhalten werden. — Milchzucker schwärzt sich nicht beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 100° (Unterschied von Rohrzucker; Nachweis von Rohrzucker im Milchzucker: LORIN, *Fr.* 18, 107).

Von reiner Hefe wird Milchzucker nicht in Gährung versetzt (PASTEUR, Etudes sur la bière, p. 257). Bierhefe wächst zwar in Milchzuckerlösung, erregt aber keine Gährung. — Auch der Pilz mucor racemosus bewirkt weder Gährung noch Inversion des Milchzuckers (FITZ, *B.* 9, 1352). Von Schizomyceten wird Milchzucker leicht in Alkoholgährung versetzt (FITZ, *B.* 11, 45). Hieraus erklärt sich die Gährung der Milch und der Molken (LUBOLDT, *J.* 1859, 556; REICHARDT, *J.* 1874, 950). — Bei diesen Gährungen entstehen stets Alkohol und Milchsäure. Aus Stutenmilch wird in der Kirgisensteppe ein alkoholisches Getränk (Kumys) bereitet. — Beim Sauerwerden der Milch geht ein Theil des Milchzuckers in Milchsäure über, und diese Säure bewirkt dann die Gerinnung des Caseïns in der Milch.

Bestimmung des Milchzuckers in der Milch. 1 Mol. wasserfreier Milchzucker reducirt in $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$ proc. Lösung und bei hinreichend langem (6 Minuten) Kochen 7,4 At. Kupferoxyd. Die Concentration der angewandten FEHLING'schen Lösung ist dabei von sehr geringem Einflusse (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 261). — 25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Kupfervitriollösung (69,28 g im Liter) und 6,5—7,5 ccm. Kalilauge (die so gestellt ist, dass 1 Vol. derselben das Kupfer aus 1 Vol. der Kupfervitriollösung genau ausfällt) versetzt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatz der Kalilauge noch sauer reagiren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 ccm auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, mischt 100 ccm des Filtrates mit 500 ccm FEHLING'scher Lösung und kocht 6 Minuten lang. Das gefällte Kupferoxydul wird auf einen Asbestfilter gesammelt und als metallisches Kupfer gewogen (SOXHLET; vrgl. TOLLENS, RODEWALD, *B.* 11, 2076).

Bestimmung auf colorimetrischem Wege. Man kocht die Milchzuckerlösung mit Natronlauge und bestimmt die eingetretene Färbung colorimetrisch (GSCHEIDLEN, *Fr.* 17, 506).

$C_{12}H_{21}O_{11}.Na$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von Milchzucker in Alkohol (von 98—99%) mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 47). — Bräunliche amorphe Masse. Sehr zerfließlich. — Aus der Lösung von Kalk und Baryt in Milchzucker werden durch Alkohol Verbindungen gefällt.

Tetracetylmilchzucker $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *Bildung.* Siehe Oktacetylmilchzucker.

Körnig. Zerfließlich. Sehr leicht löslich. Rechtsdrehend.

Oktacetylmilchzucker $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben

milchzucker, beim Kochen von Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und r Lösung mit Wasser (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 208). Beim Kochen valenten Gemisches von Glukose und Galaktose mit Essigsäureanhydrid (DEMOLE, 36). — *Darstellung.* Man erwärmt Milchzucker mit geschmolzenem Natriumacetat äureanhydrid auf 100° (HERZFELD, *B.* 13, 266). — Rechtwinklige Täfelchen (aus misch von Alkohol und Essigäther). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, lich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Aether. — Wird bei 52° weich. hend, $[\alpha]_D = 31°$. Giebt beim Verseifen mit Alkohol und Baryt Milchzucker. irt FEHLING'sche Lösung.

kose $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Beim Sättigen einer durch Eis gekühlten Lö- Glukose in absol. Alkohol mit trocknem Chlorwasserstoffgase. — Die Lösung zt, im Vacuum über H_2SO_4 verdunstet, der Rückstand mit etwas Baryt gesättigt, t in Alkohol (94°/$_0$) aufgenommen und in der Kälte verdunstet, endlich mit waschen (GAUTIER, *J.* 1874, 883). — Sehr hygroskopisches Gummi, leicht löslich r. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; nicht gährungsfähig. Geht beim Er- t Wasser auf 160° in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ über, der sehr süfs schmeckt, CuO aber nur sehr schwer gährt.

cetyldiglukose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Aus Glukosetri- id überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, 04). — Schmelzp.: 39—40°; spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). slich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,870 und),946Thle. (D.), Giebt beim Verseifen Diglukose. — Durch Erwärmen von mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° erhielt MOST, (*B.* 12, 1940):
acetyldiglukose, die in blumenkohlartigen Gruppen (aus Aether) krystallisirte, schmolz, stark rechtsdrehend war und sich leicht in Aether löste. Nach HERZ- 13, 266) schmilzt dieser Körper bei 134°.

ocellulose $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. S. 588.

nsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. S. 598.

XXXVII. Einzelne Zuckerarten.

ose $C_6H_{16}O_8 + 2^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Melasse des Rübenzuckers , *Bl.* 26, 365). — Krystalle, ohne süfsen Geschmack. Stärker rechtsdrehend als er. Verliert das Krystallwasser bei 140°. 1 Thl. löst sich in 7 Thln. Wasser in jedem Verhältniss in kochendem Wasser. 1 Liter Alkohol (von 90°/$_0$) löst g Raffinose.

ive Raffinose. *Vorkommen.* Im Rohrzucker; in der Melasse des Rüben- MÜNTZ; GIRARD, LABORDE, *B.* 9, 350). — Nicht krystallisirbar. Optisch-inaktiv. FEHLING'sche Lösung. — Durch Vermischen von 500 g weifsem Honig mit 1 Liter von 90°/$_0$) und Abkühlen auf 0° erhielt MAUMENÉ (*J.* 1874, 794) einen Nieder- r sich in Wasser fast vollkommen löste und optisch-inaktiv war.

lucin $C_6H_{10}O_6$. *Bildung.* Bei der Spaltung von Indikan durch verdünnte äure oder Alkalien. $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (Indikan) $+ 2H_2O = 3C_6H_{10}O_6$ (Indiglucin) $+$ (Indigblau) (SCHUNCK, *J.* 1858, 470). — Syrup. Nicht gährungsfähig.
$O_6.2PbO$ (im Vacuum getrocknet). *Bildung.* Beim Fällen von Indiglucin mit ammo- m Bleiacetat.

nzucker $C_6H_{10}O_5$ (bei 50°), $C_6H_8O_4$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Kochen von re mit verdünnter Schwefelsäure. $C_{17}H_{18}O_{10}$ (Carminsäure) $+ 2H_2O = C_6H_{10}O_6$ cker) $+ C_{11}H_{12}O_7$ (Carminroth) (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 143, 330). — Amorph, groskopisch. Optisch-inaktiv. Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung. Nicht ähig. In Alkohol nur spurenweise löslich.

lenitan $C_7H_{14}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, beim Kochen ymethylen $C_3H_6O_3$ mit Kalkwasser. $8C_3H_6O_3 = 3C_7H_{14}O_6 + 3CH_2O_2$. — Man

[illegible] Baumwollfreie [illegible]

[illegible]

[illegible] Es zer[illegible] [illegible] Dämpfe. [illegible] Wieder[illegible] [illegible] MAUREY. [illegible] Co., Am[illegible] [illegible] HOFMANN [illegible]

[illegible] Die Baumwolle wird in Strängen zu [illegible] gelaucht, dann gewaschen und getroc[illegible] [illegible] in das 20 fache Gewicht einer abgekühlten [illegible] spec. Gew. = 1,485 und [illegible] Thl. Schwefelsä[illegible] [illegible] abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

ausgefällt. Die natürlich vorkommenden Pflanzenmembranen widerstehen oft hartder Wirkung des Kupferoxydammoniaks, infolge ansehnlicher Beimengungen. Erst em Entfernen der Letzteren löst sich die Membran in Kupferoxydammoniak. — se löst sich nicht in Nickeloxydulammoniak (Unterschied der Cellulose von der in oxydammoniak löslichen Seide (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21).

e Cellulose ist sehr widerstandsfähig gegen Reagenzien. Ein Faulen der Cellulose im Holz) wird nur hervorgerufen durch die Beimengungen an stickstoffhaltigen chen Substanzen u. s. w. — Schwedisches Filtrirpapier bräunt sich bei 210° nur ngsam. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird es aber schon bei 200° stark it, indem gleichzeitig CO_2, Ameisensäure, Brenzkatechin (HOPPE, *B.* 4, 15) und Glukose (MULDER, *J.* 1863, 567) gebildet werden. — Cellulose löst sich in conc. elsäure, dabei in Amyloïd übergehend. Wird die mit Wasser verdünnte Lösung ochen erhitzt, so bilden sich Dextrin und schliefslich Glukose (Darstellung von ist aus Holz) (BÉCHAMP, *A.* 100, 367). In ähnlicher Weise wirken conc., heifse nklösung (BARRESWIL, RILLIET, *J.* 1852, 657) und conc. Salzsäure (BÉCHAMP) auf se. —

chweis der Cellulose. 1. Dieselbe ist durch ihre Unlöslichkeit in den geben Lösungsmitteln charakterisirt; 2. durch ihr Verhalten gegen $KClO_3$ und Salpeter-3. durch die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (Unterschied von Stärke). — 4. Man ellulose durch Schwefelsäure oder Chlorzink in Amyloïd über und erkennt Letzteres Blaufärbung durch Jod. Zu diesem Zweck versetzt man 100 Thle. einer wässrigen nklösung (spec. Gew. = 1,8) mit 6 Thln. KJ und so viel Jod, als sich zu lösen . Die Pflanzenmembranen färben sich mit diesem Reagenz sofort blau oder violett. erholzte oder verkorkte Membranen müssen erst durch Kochen mit Salpetersäure ali gereinigt werden (RADLKOFER, *A.* 94, 332).

antitative Bestimmung. Man verfährt wie bei der Darstellung von reiner se (Waschen mit Alkohol und Aether, Behandeln mit $KClO_3$ und HNO_3 u. s. w.). rfahren ist sehr zeitraubend und liefert zu niedere Resultate, weil ein Theil der se zerstört wird. — 1 g der bei 100° getrockneten Substanz wird mit 40 ccm sehr Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure von 1,16 spec. Gew. zu 1 Liter verdünnt) tunden lang im Rohr auf 140–145° erhitzt. Das Ungelöste wäscht man mit , Alkohol und zuletzt mit Aether. Es enthält dann noch Aschenbestandtheile beit (PILLITZ, *Fr.* 11, 57). — 2 g bei 110—115° getrockneter Substanz werden mit Gemisch von Benzol und starkem Alkohol ausgezogen und dann mit Wasser oder rdünntem Ammoniak ausgekocht. Man übergiefst nun die Substanz mit 100 ccm und setzt so lange je 5—10 ccm Bromwasser (4 ccm Brom in 1 Liter Wasser) hinzu, Flüssigkeit nach 12—24stündigem Stehen noch gelb erscheint. Dann wäscht man sser und erwärmt mit einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 2 ccm NH_3 fast ieden. Die filtrirte und gewaschene Masse wird nun aufs neue mit Bromwasser elt, wieder mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen u. s. w., bis Bromwasser nmoniak keine Färbung der Flüssigkeit mehr hervorbringen (HUGO MÜLLER in xx's Bericht über d. Entwickel. d. chem. Ind. 2, 27).

rbindungen der Cellulose. Baumwolle in Natronlauge (spec. Gew. = 1,342) eingenimmt constant etwa 10% Natron auf, entsprechend der Formel $2C_6H_{10}O_5.NaOH$. — werden aus conc. Kalilauge 15% K_2O aufgenommen = $2C_6H_{10}O_5.KHO$. Die Veren werden schon durch CO_2 zerlegt (GLADSTONE, *J.* 1852, 823).

$H_{10}O_5.PbO$. *Bildung.* Entsteht langsam bei der Einwirkung von PbO auf eine Lösung lulose in Kupferoxydammoniak. — Beim Fällen letzterer Lösung mit Bleizucker erhält schiedene Verbindungen von Cellulose mit Bleioxyd (MULDER, *J.* 1863, 566). Filtrirquillt in Bleiessiglösung auf und bildet $8C_6H_{10}O_5.3PbO$ (VOGEL, *J.* 1858, 481). Man cher conc. Bleiessiglösung nicht durch Papier filtriren.

lpetersaure Cellulose (Schiefsbaumwolle, Pyroxylin). *Bildung.* Beim eln von Cellulose (Baumwolle) mit Salpetersaure, unter verschiedenen Umständen, en salpetersaure Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und Eigen-. Das säurereichste Produkt ist $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$ zusammengesetzt. Es ist sehr und unlöslich in Alkohol oder Aether. (Anwendung in der Sprengtechnik). Bei erer Nitrirung entsteht ein weniger explosibles Präparat, das sich aber leicht in lkohol löst (Colloxylin; Darstellung von Collodium). Die Schiefsbaumwolle 1846 von SCHÖNBEIN entdeckt (Phil. Mag. [3] 31, 7).

len Cellulosenitraten sind folgende Eigenschaften gemeinsam (EDER, *B.* 13, 175; 585): 1. Sie geben an Alkalien wechselnde Mengen Salpetersäure ab. 2. Beim eln mit conc. Schwefelsaure wird schon in der Kalte fast alle Salpetersäure ausn. 3. Beim Kochen mit Eisenvitriol und Salzsäure wird aller Stickstoff als Stick-

oxyd entwickelt. (Stickstoffbestimmung im Pyroxylin.) 4. Durch Kaliumsulfhydr oxydulnatron, essigsaures Eisenoxydul wird Pyroxylin in gewöhnliche Cellulose über Cellulosenitrate: EDER.

Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpeterschwefelsäure auf Cellulose; beim Behandeln der höheren Nitrate mit K oder Ammoniak (EDER; BÉCHAMP, *J.* 1852, 659; 1855, 684). — *Darstellung.* 2—4 g Collodiumwolle in 100 ccm Aetheralkohol und setzt 2—3 mal so viel Kali, in gelöst, hinzu, als zur Bindung aller Salpetersäure erforderlich ist. Nach 1—2 Stun filtrirt, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit verd. Schwefelsäure gefällt.

Flockiges Pulver, das zu einem gelblichen Gummi eintrocknet. Leicht l absolutem Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton, seh in reinem Aether. Löslich in Kalilauge, unter theilweiser Zersetzung und Bildu braunschwarzen, gummösen Masse. — Verpufft bei 175°. Schwer entzündli ätherisch-alkoholische Lösung hinterlässt, beim Verdunsten auf einer Glaspla opake, milchig-trübe, mürbe Collodiumhaut. (Charakteristisch; — Nachweis von im Pyroxylin.)

Trinitrat $C_{12}H_{17}(NO_3)_3O_7$ und Tetranitrat $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$ entstehen neben bei kurzer Behandlung (5—15 Min.) von Baumwolle mit (gleichen Volumen) Schw (spec. Gew. = 1,845) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Eine Trennung de Nitrate gelang nicht (EDER).

Das **Trinitrat** löst sich leicht in Essigäther, Holzgeist und kochendem Es löst sich langsam in kaltem, absoluten Alkohol (Trinitrat nach GLADSTONE: 660; BÉCHAMP, *J.* 1855, 683). Tri- und Tetranitrat werden von Kalilauge oder A in Dinitrat verwandelt.

Das **Tetranitrat** ist in Alkohol oder Aether unlöslich, löst sich aber leicht i alkohol, Essigäther, Holzgeist, in einem Gemenge von Essigsäure und Alko Essigsäure und Aether. Langsam löslich in kochendem Eisessig.

Pentanitrat $C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben wechselnden Me Tetra- oder Hexanitrat, beim Behandeln von Baumwolle mit Schwefelsäure und säure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte. Rein erhält man dasselbe durch Zer Hexanitrates mit Schwefelsäure (EDER). — *Darstellung.* Man löst Cellulosehex Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) bei 40—60°, kühlt auf 0° ab und fällt die filtrir mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,840) bei 0°. Das Gem in viel Wasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser und schliefslich einmal mit A waschen. Er wird dann in Aetheralkohol gelöst und mit Wasser gefällt (EDER). — in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Aetheralkohol und in Essigäther. W Kalilauge in Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$ übergeführt. Wenig löslich in kalter Essi

Hexanitrat $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$. *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Baumwo 24 Stunden lang in einem auf 10° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (s = 1,5) und 3 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) liegen. Sie wird dann mit W waschen und zuletzt mit einem Gemisch von 1 Thle. Alkohol (von 95%) und 3 Thl so lange noch niedrigere Nitrate ausgezogen werden (EDER; vrgl. ABEL, *J.* 1876, 111 KERCKHOFF, REUTER, u. a. *J.* 1847/48, 1133). — Der Baumwolle ähnliche Masse. I sich bei 160—170°. Explosiv. Unlöslich in Aether, absolutem Alkohol, Eisessi äther. Löst sich langsam in sehr viel Aceton. — Völlig säurefreies Hexanitra sich nur spurenweise bei 100°. Wird es mit Sodalösung gewaschen, so ist es haltbar (EDER; ABEL, *J.* 1867, 913; auch *J.* 1866, 861).

Käufliches Pyroxylin. Die eigentliche Schiefsbaumwolle (zu Exp besteht aus Cellulosehexanitrat. Die käuflichen Colloxyline (zur Photogra stehen aus den niedrigeren Nitraten (meist Tetra- und Pentanitrat). Das durc Nitriren von Baumwolle bereitete Pyroxylin ist nicht sehr haltbar. Es zers bei längerem Aufbewahren freiwillig unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. I im Sonnenlichte (GLADSTONE, *J.* 1852, 660; HOFMANN, *A.* 115, 283). Wieder freiwillige Explosionen des aufbewahrten Pyroxylins vorgekommen (MAUREY, 471). Unter den Produkten der Selbstzersetzung von Pyroxylin sind CO_2, Amc (BONET, *J.* 1861, 713), Oxalsäure und Gummi (HOFMANN; LUCA, *J.* 1861, 713 wiesen worden.

Pyroxylin nach LENK (*J.* 1864, 796). Die Baumwolle wird in Strängen zu kurze Zeit in kochende Potaschelösung getaucht, dann gewaschen und getrocl 2 Stränge werden einige Minuten lang in das 300 fache Gewicht einer abgekühlten schwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure [spec. Gew. = 1,485] und 3 Thle. Schwefelsä Gew. = 1,84]) getaucht, dann etwas abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

säure gelassen. Das erhaltene Pyroxylin wird ausgeschleudert, anhaltend mit gewaschen, in eine kochende Potaschelösung getaucht und wieder mit Wasser en.

nprimirtes Pyroxylin nach ABEL (*J.* 1871, 1030). Dieses sehr haltbare wird bereitet durch 24stündiges Eintauchen von 1 Thl. sorgfältig getrockneter lle in 10 Thln. eines Gemisches von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,85). Die Masse wird gewaschen, im Holländer ermasse zerkleinert, hieranf mit heifsem Wasser gewaschen und durch hydraulische in cylindrische Stücke geformt. Angezündet brennt das gepresste Pyroxylin , wie Zunder. Es explodirt nur bei der Entzündung durch Knallquecksilber. lung in Torpedos u. s. w.)

loxylin. Das für die Zwecke der Photographie (zu Collodium) bestimmte Pyroxylin man nach MANN (*J.* 1853, 547) durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein s 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. lsäure (1,830—1,835). Das Gemenge bleibt 24 Stunden lang bei 28—30° stehen d hierauf mit Wasser gewaschen. Es löst sich in einer Mischung von 7—8 Thln. ichem, wasserhaltigen Aether und 1 Thl. Alkohol leicht auf. Nach HADOW , 626) ist ein solches Colloxylin Tetranitrocellulose $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$. — Voron LUCHS: *J.* 1862, 467. — Nach SUTTON (*J.* 1862, 468) gewinnt man ein in absol. (ohne Aetherzusatz) lösliches Präparat durch 5 Minuten langes Eintauchen von lle in ein 80° warmes Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäure (1,83) und 3 Thln. säure (1,4).

oxylin explodirt beim Schlag mit dem Hammer oder beim Erhitzen auf etwa 150° Die lockere Schiefsbaumwolle brennt angezündet ohne Explosion ab. Man kann rlos auf der Hand abbrennen; sie verbrennt auf Schiefspulver, ohne dieses zu ent- Verbrennungsprodukte des Pyroxylins in verschlossenen: KAROLYI, *J.* 1863, luftverdünnten Räumen: ABEL, *J.* 1864, 801. Entzündet man mit CS_2, Aether, .. getränktes Pyroxylin, so brennen nur die Flüssigkeiten ab, ohne dass das in explodirt (BLEEKRODE, *J.* 1871, 1030). Ein Stück Phosphor schmilzt und dem brennenden, angefeuchteten Pyroxylin, ohne selbst zu verbrennen (ABEL, 1030). — 1 Kilo Schiefsbaumwolle entwickelt beim Verbrennen 0,853 Kilo Gase Liter bei 0° und 760 mm) und entwickelt 1056,3 Calorien (ROUX, SARRAU, *J.* 30, vrgl. HECKER, SCHMIDT und TESCHEMACHER, PORRET, *J.* 1847/48, 1111). n (Hexanitrat) löst sich nicht in Alkohol, Aether, Essig, Kupferoxydammoniak SBERGER, *A.* 107, 26); löst sich in Essigäther (SCHÖNBEIN, BÖTTGER, *J.* 1847/48, n Holzgeist (PLESSY, SCHLUMBERGER, *J.* 1853, 550). Löst sich bei 80—90° in lpetersäure (VRIJ, *J.* 1847/48, 1139; PORRET, *J.* 1847/48, 1138); in conc. Salzsäure, in me, unter Zersetzung (BÉCHAMP, *J.* 1855, 684). Löst sich leicht in conc. Schwefel- d selbst in Säure vom spec. Gew. = 1,5—1,7. Die Lösung entwickelt bei 100° und NO (KERCKHOFF, REUTER, *J.* 1847/48, 1137). Bleibt die Lösung kalt stehen, lt sie nach einigen Stunden Celluloseschwefelsäure. Nach BÉCHAMP (*J.* 1855, t sich Pyroxylin nicht in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4.H_2O$; den damit in Berührung, wird aber Salpetersäure abgeschieden. — Beim Schütteln conc. Schwefelsäure und Quecksilber entweicht aller Stickstoff als NO (Analyse xylins: CRUM, *J.* 1847/48, 957, vrgl. Nitroglycerin). Von Eisenchlorür wird Pyr- Cellulose übergeführt (BÉCHAMP, *J.* 1853, 550; 1855, 686); ebenso durch alko- Kaliumsulfhydrat (HADOW, *J.* 1854, 626). Pyroxylin löst sich bei 10 Minuten Kochen mit einer conc. Zinnoxydulnatronlösung völlig auf. Aus der Lösung rch Salzsäure regenerirte Cellulose niedergeschlagen. Cellulose ist unlöslich in dulnatron, man kann also durch dieses Reagenz das Pyroxylin auf einen Gehalt Cellulose prüfen (BÖTTGER, *Fr.* 13, 330). Pyroxylin löst sich beim Erwärmen oder Natronlauge unter Bildung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Alkali. erer Einwirkung entstehen organische Säuren. Auch Ammoniak wirkt Salpeter- tziehend.

wendung des Pyroxylins. Die im Jahre 1846 angestellten Schiefsversuche günstig aus. Man fand die Gasentwickelung bei der Explosion zu plötzlich und fährlich für die Geschütze. Auch sollten die auftretenden salpetrigen Dämpfe das tark angreifen. Günstigere Versuche erhielten in neuerer Zeit LENK (*J.* 1864, 797) SEL (*B.* 3, 468). Die Hauptanwendung des Pyroxylins findet in der Spreng- statt. — Celluloid ist ein inniges Gemenge von Pyroxylin und Campher, das armes Pressen gedichtet wird. Es wird bei 125° plastisch und lässt sich in be- Weise formen. Man färbt es und verwendet es an Stelle von Elfenbein. Bere s. w. (*Wagner, Jahresb.* 1878, 1162). — Collodium wird durch Auflösen schwach Cellulose (Dinitrocellulose) in Aetheralkohol bereitet. Das Collodium der Pho-

graphen erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Colloxylin in 25 Thln. Alkohol und 25 Thln. Aether. Es wird dann noch mit der alkoholischen Lösung der Jodü Bromüre (CdJ_2, $CdBr_2$..) versetzt. — Das Collodium der Apotheken stellt man da Auflösen von 1 Thl. Colloxylin in 3 Thln. Alkohol und 18 Thln. Aether. Um die diumüberzüge elastischer zu machen, wird das Collodium mit etwas Ricinusöl u. s. w. v — Durch Uebergießsen der inneren Wand eines Kolbens mit Collodium, Ausbla Aethers und Ausziehen der Luft lassen sich kleine Luftballons darstellen. Das Co hinterlässt beim Verdunsten eine zusammenhängende, durchsichtige Haut von Colloxylin (Dinitrocellulose?). Durch Zusatz von Wasser fällt das Colloxylin a Collodium strukturlos aus. Es ist unlöslich in Kupferoxydammoniak, aber lö Aether und Alkohol.

Nach BLONDEAU (*J.* 1864, 569; 1865, 595) absorbirt Pyroxylin Ammoniak erzeugt die Verbindungen $C_{12}H_{20}(NO_2)_5(NH_2)O_{11}$, $C_{12}H_{19}(NO_2)_5(NH_2)_2O_{10}$, $C_{12}H$ $(NH_2)_5O_7$ (?) u. s. w.

Celluloseschwefelsäure $C_{18}H_{20}O_{10}(SO_3)_2$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von wolle in conc. Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Sättig $PbCO_3$ u. s. w. (BLONDEAU, *Berz. Jahresb.* 25, 582; MARCHAND, *Berz. J.* 26, Die freie Säure ist ein zerfliefslicher Syrup. Sie zerfällt beim Erwärmen mit W Dextrin und Schwefelsäure (BL.). Die Salze sind amorph. Calciumsalz: $C_{18}H_{18}$ (nach BLONDEAU), $C_{33}H_{48}SO_{13}.Ca_2$ (nach MARCHAND). — Pyroxylin löst sich i conc. Schwefelsäure unter Abgabe von Salpetersäure und Bildung einer Cellulose säure (GINTL. *Z.* 1869, 703).

Nach FEHLING (*A.* 53, 135) kommt der Celluloseschwefelsäure eine wechsel sammensetzung zu. Sie soll identisch sein mit dem Produkte der Einwirkung v Schwefelsäure auf Stärke und beim Behandeln mit Wasser in Schwefelsäure und G zerfallen. Dem widerspricht die Angabe von BLONDEAU (s. o.).

Triacetylcellulose $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* 1 Thl. Cellulose wolle, Filtrirpapier) wird mit 6—8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt (SC BERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aethe in conc. Essigsäure. Wird von Alkalien leicht zerlegt in Essigsäure und Cellulose säureanhydrid ist ohne Wirkung. Lässt man kleinere Mengen (2 Thle.) Essigsäure auf Cellulose einwirken, so erhält man Mono- und Diacetylcellulose. — Durch Be von Filtrirpapier mit Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen S säure erhielt FRANCHIMONT (*B.* 12, 1941) acetylirte Triglukose $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)$ die aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirte, bei 212° schmolz, sich Wasser, wenig in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether löste.

Papierfabrikation. Dieselbe bezweckt die Herstellung einer möglichst Cellulose, deren Cohäsion dabei völlig zerstört wird. Das geeignetste Rohmater Lumpen (Baumwolle- und Leinenabfälle), da diese schon ziemlich reine Cellulos sentiren und durch den Gebrauch genügend mürbe gemacht worden sind. Di Lumpen werden mit der Hand sortirt, weil der wechselnde Zustand der Reinh Färbung derselben eine verschiedene Reinigung erfordert. Die sortirten Lumpen in grobe Stücke zerschnitten und dann in einer Siebmaschine (eine sechs- oder ac mit Drahtnetz überzogene Trommel, die sich um ihre Längsachse dreht) von anhän Schmutz befreit. Es folgt nun das Waschen der Lumpen mit Wasser und Sod und hierauf das Kochen mit Natronlauge, unter Druck. Die Lumpen werden im Holländer grob zerfasert und dadurch in Halbzeug verwandelt. Das nic nasse Halbzeug wird in Kammern der Wirkung des Chlorgases ausgesetzt, alsd waschen, zuletzt unter Zusatz von Antichlor (Na_2SO_3, $NaHSO_3$ $Na_2S_2O_3$) und Ganzzeugholländer möglichst fein zerfasert, d. h. in Ganzzeug umgewandelt.

Die Holländer bestehen aus einer in einem Kasten befindlichen Welle, a Peripherie Messer angebracht sind. Unterhalb der Welle befindet sich eine Re stehender Messer. Der Kasten wird mit Wasser angefüllt, die Lumpen hinein und die Welle in lebhafte Rotation versetzt. Die Lumpen werden (längs einer Ebene) den Messern zugeführt und hier zerkleinert. Dabei wird fortwähren Wasser dem Holländer zugeführt und das schmutzige Wasser abgeleitet.

Handelt es sich um die Herstellung von ungeleimtem Papier (Filtrirpapier, Z papier), so ist der Papierbrei nunmehr genügend vorbereitet, um auf der Papier in Papier verwandelt zu werden. Bei den geleimten Papieren erfolgt vorher Weifsen, durch Zusatz von Füllstoffen (Kreide, Gyps, Thon und Baryumsulfat form; Letzteres besonders für Kartons und Tapetenpapier), und dann das Blaue Zusatz von Schmalte oder Ultramarin. Alle diese Stoffe werden dem Ganz Holländer zugesetzt. Dort erfolgt auch das Leimen, welches man in der Weise

rzseife (dargestellt durch Auflösen von Harz in Soda und Einkochen der Lösung), er gelöst und mit etwas Stärke versetzt, in den Holländer gebracht wird. Nach Zeit giebt man Alaun oder besser Aluminiumsulfat hinzu und verursacht dadurch ung von freier Harzsäure, welche die schützende Decke auf dem Papier bildet ER, *B.* 10, 1794).

vollständig hergerichtete Ganzzeug kommt endlich mit der erforderlichen Menge in die Zeugbütte, wo es in Bewegung erhalten wird, um stets in gleicher g zu bleiben. Daselbst befinden sich Vorrichtungen (Sandfänger, Knotenfänger), Verunreinigungen zurückhalten, und ein Regulator, welcher den Zufluss der Masse Papiermaschine regelt. In dieser kommt der Papierbrei zunächst auf alltuch, das über Saugwannen geht, in welchen das meiste Wasser durch hydrau- Druck abgesogen wird. Ein weiterer Theil des Wassers wird durch mit Filz über- Pressen entfernt, zwischen welchen das unausgesetzt sich bildende Papierblatt geht. Es tritt hierbei vom Metalltuch auf ein Filztuch ohne Ende über. Der Rest ers entweicht beim Ueberleiten des Papierbogens über grofse, hohle, durch Dampf Walzen. Das Papier passirt nun noch Glättwalzen und wird schliefslich auf aspel aufgerollt.

eilen wird das fertige Papier noch einer nachträglichen Leimung unterworfen, nan es durch eine Auflösung von thierischem Leim hindurch zieht und dann Das Satiniren des Papiers erfolgt durch Pressen zwischen gusseisernen Walzen, em man die einzelnen Bogen zwischen Zinkplatten schichtet und dann durch ein k gehen lässt. Bei der Fabrikation des Hand- oder „Büttenpapieres" wird g vorbereitete Papiermasse auf einen Rahmen geschöpft, der auf der einen Seite em Metalldrahtgewebe überzogen ist und dann auf ein Filztuch übertragen Die Wasserzeichen werden mittelst Metalldraht auf das Drahtgewebe aufge- i der Papiermaschine geschieht dies auf der ersten Walzenpresse). Es schlägt diesen Stellen eine geringere Menge Papierbrei nieder, wodurch das Papier durch- d wird.

der Bedarf an Papier weit gröfser ist als das jährliche producirte Quantum an , so ist die Papierfabrikation schon seit Jahren gezwungen, sich nach Surrogaten en. Trotz der weiten Verbreitung der Cellulose ist aber nicht jede Pflanze zur reitung geeignet. Pflanzenzellen, welche eine glatte, gedrückte, runde oder ab- Form besitzen, geben nur eine schwammige, zusammenhanglose Masse. Eine rfilzung ist nur möglich bei Membranen, deren Länge ihre Breite um ein mög- ielfaches übertrifft. Dabei brauchen die Fasern durchaus keine bedeutende Länge zen.

am meisten angewandten Surrogate sind Holz, Stroh und Espartogras. — Das rd zerkleinert („geschliffen") und dann unter Druck mit Aetznatron gekocht. lösen sich die stickstoffhaltigen Beimengungen, Harze, Lignin u. s. w. Man lann das Holzzeug und benutzt es nicht für sich, sondern nur als Zusatz zu apen.

Stroh gewinnt man durch Einweichen in Wasser, Kochen mit Kalkmilch und a im Holländer ein Papierzeug, aus welchem das (brüchige) gelbe Packpapier dhölzchen, Eisenwaaren) bereitet wird. Um es für feinere Papiersorten zu ver- muss es mit Natron, unter Druck, gekocht werden. Die Beimengungen lassen dem (kieselreichen) Stroh leichter entfernen als aus Holz. — Aehnlich wie aus schieht die Gewinnung eines Rohstoffes aus dem Espartogras, einer in Spanien rdafrika äufserst verbreiteten Binsenart (Stipa tenacissima L.). Das Esparto weniger Kieselerde als das Stroh. Andere Papiersurrogate: H. MÜLLER, *Hof-Bericht*, 2, 76.

sog. „Reispapier" wird nicht aus Reis bereitet, sondern aus dem Mark der auf wachsenden Pflanze Aralia papyrifera. Das Mark wird durch grofse Messer rdünne Scheiben geschnitten.

Darstellung von Pergamentpapier zieht man ungeleimtes Papier 5—20 n lang durch Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,66 (1 Vol. Vitriolöl, ½ Vol. wäscht dann mit Wasser, schliefslich unter Zusatz von etwas Alkali (Ammoniak). ie Schwefelsäure wird das Papier oberflächlich in Amyloïd umgewandelt (s. dieses). t dadurch Eigenschaften, welche gestatten, dasselbe an Stelle von thierischer gebrauchen. Das Pergamentpapier ist äufserst resistent. In Wasser aufgeweicht, sich wie thierische Blase zum Ueberbinden von Flaschen benutzen. Durch die s Pergamentpapiers diffundiren colloïdale Substanzen ebenso langsam hindurch, h thierische Blase. (Anwendung des Pergamentpapiers zur Dialyse.) Vor der en Blase besitzt das Pergamentpapier — ausser seiner Billigkeit — noch den nicht zu faulen. (Pergamentpapierschläuche zur Wurstfabrikation u. s. w.)

Zusammensetzung von Papiersurrogaten (H. MÜLLER, *Hofmann's Bericht*, 2, 97, 1

	Wasser	Cellulose	Fett, Wachs	in Wasser löslich	in Wasser unlöslich,	darin.
Stroh (Weizen)	10,39	49,17	1,58	8,52	30,34	
Esparto	8,45—10,30	47,55—50,19	2,15—2,72	10,05—12,02	25,73—30,53	3,34
Birke	12,48	55,52	1,14	2,65	28,21	
Buche	12,57	45,47	0,41	2,41	39,14	
Eiche	13,12	39,47	0,91	12,20	34,30	
Erle	10,70	54,62	0,87	2,48	31,33	
Linde	10,10	53,09	3,93	3,56	29,32	
Kiefer	12,87	53,27	1,63	4,05	28,18	
Pappel	12,10	62,77	1,37	2,88	20,88	
Tanne	13,87	56,99	0,97	1,26	26,91	
Weide	11,66	55,72	1,23	2,65	28,74	

Hydrocellulose (Amyloïd?) $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Verweil Cellulose in Schwefelsäure von 45° (BAUMÉ) oder in Salzsäure von 21° (B.) (GIR 9, 65). Entsteht auch bei der Einwirkung von gasförmigem HCl, HBr u auf Cellulose (GIRARD, *Bl.* 34, 507). Die Cellulose ändert bei dieser Beh kaum ihr Aeufseres, ist aber sehr zerreiblich geworden. Das Produkt ist sehr o und nimmt schon bei 50° allmählich Sauerstoff auf. Es löst sich beim Erwär 1procentiger Kalilauge zu einer gelben Flüssigkeit, die reducirende Eigenschaften Mit Salpeterschwefelsäure entsteht gewöhnliches Pyroxylin. Auf der Bildung von cellulose beruht das Wegbeizen von Cellulose aus der Wolle (bei der Tuchfabri durch Behandeln des Tuches mit Schwefelsäure, Chloraluminium u. s. w. Mit cellulose wahrscheinlich identisch ist das Amyloïd, welches man durch Lösen vo Baumwolle in 30 Thln. verdünnter Schwefelsäure (4 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) un der Lösung mit Wasser erhält (FERWER, *Dingler. Pol. J.* 159, 218). Es quillt in auf, löst sich in Kupferoxydlösung, färbt sich mit Jodlösung, wie Stärke, blau (I auf Cellulose). Die Blaufärbung verschwindet durch Wasserzusatz.

Auf der Entstehung von Amyloïd beruht die Darstellung des Pergament Die äußerste Celluloseschicht des Papiers wird hierdurch in Amyloïd umgewand

Lignin (Holzsubstanz) $C_{19}H_{24}O_{10}$ (?). Das Holz besteht zu etwa gleichen aus Cellulose und Lignin. Letzteres ist kohlenstoffreicher als Cellulose und w Reagenzien viel leichter angegriffen. Durch Behandeln von Holz mit Kaliumchl Salpetersäure (S. [illegible]) wird das Lignin zerstört, und es bleibt Cellulose rein zur

In dieser Weise fand SCHULZE (*Schulze, Forstwiss. Kaliumhydrate* . . . p. [illegible]) [illegible] Thle. Holz bestehen:

	Cellulose	Lignin
Steineiche	[illegible]	[illegible]
Erle	[illegible]	[illegible]
Hainbuche	[illegible]	[illegible]
Akazie	[illegible]	[illegible]
Kiefer	[illegible]	[illegible]

Da nun nach CHEVANDIER [illegible] vergl. [illegible] 1847 48, 1066) das get Holz, nach Abzug der Asche, besteht aus:

	C	H	N	O	Asche
Hainbuche	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Rothbuche	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Pappel	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	—
Birke	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Eiche	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Weide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

so lässt sich die Zusammensetzung des Lignins annähernd zu $C_{19}H_{24}O_{10}$ berechnen (S[illegible] Durch abwechselndes Behandeln von Pflanzengeweben mit Säuren (verdünnter u [illegible] Salzsäure [illegible]) Kupferoxydammoniak, Kalilauge u. s. w.) hat [illegible] die Pflanzengewebe in eine Reihe von Bestandtheilen getrennt, di[illegible] [illegible] Kupferoxydam[illegible] [illegible] Vaskulose (u[illegible] [illegible] Kupferoxydammoniak und in Alkalien, [illegible] im Chlorwasser. S[illegible] [illegible] feine durchsichtige [illegible] [illegible] lösenden und kohle[illegible]

n leicht löslich ist) bezeichnet. (Zusammensetzung des Pflanzengewebes: FREMY, ', 529; PAYEN daselbst, FREMY, TERREIL, *J.* 1868, 762; KABSCH in *Sachsse's ffe* u. s. w. p. 147).

chweis von Lignin (im Papier). Lignin wird durch Anilinsulfat gelb ge-CHAPRINGER, *Fr.* 4, 250). — Noch empfindlicher ist die Reaktion mit Phloro- (WIESNER, *Fr.* 17, 511). Man befeuchtet die Substanz mit einer ½ procentigen lucinlösung und fügt 1 Tropfen Salzsäure hinzu. Es tritt eine Rothfärbung ein. leichten Papieren gelingt die Reaktion nicht, weil durch das Bleichen das Lignin zerstört wird.

Anwendung des Holzes in der chemischen Industrie.

Zur Darstellung von Holzgeist, Essigsäure u. s. w. Das Holz wird zu Zweck der trocknen Destillation unterworfen. Da hierbei die für die Eisenindustrie dige Holzkohle gewonnen wird, so sind Holzgeist und Essigsäure eigentlich nur rodukte der Holzkohlenbereitung.

Destillation des Holzes wird in Retorten ausgeführt und die Condensationspro- Reservoire geleitet, in denen sich Holztheer und über diesen der rohe Holzessig . Gleichzeitig entweichen Gase, die grösstentheils (54,5 % bei 360°) aus CO_2 be- und daneben CO, CH_4 und schwere Kohlenwasserstoffe enthalten. Nur wenn die ng bei hoher Temperatur geleitet wird, lässt sich ein brauchbares Leuchtgas s) gewinnen (PETTENKOFER, *J.* 1856, 819). In den wässrigen Condensationspro- der Holzdestillation ist Holzgeist, Aceton und Essigsäure enthalten, neben Homo- nd anderen Säuren (s. Essigsäure).

hrend im rohen Holzessig constant dieselben Produkte aufgefunden werden, zeigt der eer eine wechselnde Zusammensetzung, je nach der Natur des angewandten Holzes. zur Bereitung von Juchtenleder nur Theer aus Birkenrinden verwendet werden. Buchenholztheer sind Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, Phenol und Homologe, ther des Brenzkatechins, Homobrenzkatechins, des Pyrogallol und eines Homo- s Pyrogallol nachgewiesen worden.

Zur Darstellung von Oxalsäure durch Erhitzen mit Natron und Aetzkali.

n der Papierfabrikation.

nserviren des Holzes. Das Holz vermodert und fault nur infolge seines an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, auf deren Kosten sich in feuchter Erde s- und Fäulnissprocesse einstellen. Das Conserviren des Holzes kommt daher inaus, einen Gährungsprocess, welcher durch niedere Organismen hervorgerufen verhindern. Daher ist schon das äußere Verkohlen des Holzes ein recht wirk- hutzmittel. Kräftiger wirken natürlich mineralische oder organische Gifte, welche anismen tödtlich sind. Dahin gehören Zink- und Quecksilbersalze, Carbolsäure Das Conserviren des Holzes (der Bahnschwellen) geschieht jetzt meist durch derselben in luftdichten Cylindern auf etwa 110°, Auspumpen der Luft und n von Chlorzinklösung, Theerölen u. drgl.

k und cuticularisirte Membranen. Beide Substanzen sind als Umwandlungs- der Cellulose zu betrachten. Sie sind ziemlich widerstandsfähig gegen Reagen- den Pflanzen kommen sie stark gemengt mit stickstoffhaltigen Substanzen, s. w. vor. Der mit Aether, Alkohol u. s. w. gewaschene Kork (von Quercus suber) Abzug von Asche:

	1.	2.
C	67,80	65,73
H	8,70	8,33
N	2,30	1,50
O	21,20	24,54
	100,00	100,00

ING, *A.* 45, 291; — (2) MITSCHERLICH, *A.* 75, 311. Die Korksubstanz ist also nstoffreicher als Cellulose. Durch Behandeln derselben mit Säuren hinterlässt Rückstand von Cellulose (aus Kork 2,55 %, MITSCHERLICH). Beim Behandeln substanz mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Korksäure. Bestandtheile substanz (CUTIN u. s. w.): FREMY, *J.* 1859, 536; PAYEN, *J.* 1859, 537.

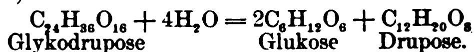
ose $C_{19}H_{26}O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, beim Kochen von Glyko- gereinigtes Tannenholz) mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure [spec. Gew. und 2 Vol. Wasser) (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 224).

$$\underset{\text{Glykolignose}}{C_{30}H_{46}O_{21}} + 2H_2O = \underset{\text{Glukose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lignose}}{C_{18}H_{26}O_{11}}$$

(BENTE, [*B.* 8, 476] erhielt bei dieser Spaltung nur halb so viel Glukose, als die Glei erfordert).

Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Giebt beim Schmelzen mi wenig brenzkatechinartige Körper und aufserdem Oxalsäure und Bernsteinsäure (*B.* 8, 478). — Hinterlässt beim Kochen mit schwacher Salpetersäure Cellulose.

Drupose $C_{12}H_{20}O_8 = C_{18}H_{28}O_{12}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, beim von Glukodrupose (die gereinigten Conkretionen der Birnen) mit verdünnter S (ERDMANN, *A.* 138, 7).



$$C_{24}H_{36}O_{16} + 4H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{20}O_8$$

Glykodrupose Glukose Drupose.

Grauröthlich. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Kupf ammoniak. Hinterlässt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose.

Tunicin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Als Tunicin bezeichnet BERTHELOT (*A.* 56, 149) die Cellulose des Thierreichs. Sie findet sich im häutigen Sack von mammillaris (SCHMIDT, *A.* 54, 318), im Mantel der Tunicaten (LÖWIG, KÖLLIKE 37, 439; BERTHELOT). Nach VIRCHOW, (*J.* 1853, 592) findet sich im menschlic hirn und in degenerirter menschlicher Milz ein „celluloseartiger" Körper. — *Dar* Man kocht den Mantel der Tunicaten (am besten frische Phallusia mammillaris) mit W PAPIN'schen Topf, kocht hierauf mit verdünnter Salzsäure (oder Salpetersäure) und en conc. Kalilauge. Man wäscht schliefslich mit Alkohol u. s. w. (SCHÄFER, *A.* 160, 323

Nach BERTHELOT verhält sich Tunicin im Allgemeinen wie Cellulose, ist widerstandsfähiger gegen Säuren. Es wird bei mehrwöchentlichem Kochen dünnter Schwefelsäure nicht verändert, geht aber beim Lösen in conc. Schwefelsä Kochen der Lösung mit Wasser in Glukose über (vgl. FRANCHIMONT, *B.* 12, 193 Fluorborgas wird Tunicin in der Kälte nicht verändert, während Cellulose verkohlt.

Nach SCHÄFER ist die Thiercellulose identisch mit der Pflanzencellulose. sich in Kupferoxydammoniak, giebt mit conc. Schwefelsäure und Jod dieselb färbung wie Cellulose und wird von rauchender Salpetersäure in Colloxylin ver Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung. — Nach LUCA ist in der Haut der raupen (*J.* 1861, 721) und der Schlangen (*J.* 1863, 651) Cellulose enthalten, wel schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose übergeht.

2. Stärke (Amylum) $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} = 6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. *Vorkomm* gemein verbreitet im Pflanzenreich. Die Stärke ist das Hauptprodukt der erst milationsthätigkeit der chlorophyllhaltigen Zelle. Sie findet sich daher in f grünen beblätterten Pflanzen, während sie in den chlorophyllfreien Kryptogam fehlt. Innerhalb der Pflanze entsteht die Stärke nur im Protoplasma. Sie hä namentlich in Organen an, welche bestimmt sind, als Reservestoffbehälter für we entwickelnde Sprosse zu dienen. Daher sammelt sie sich im Herbste in den Mar des Holzes an, ebenso in Knollen und Wurzeln (Kartoffeln), in Früchten (K Eicheln, Reis), in Samen (der Cerealien, Leguminosen). — *Darstellung.* (Stärl kation). In den Stämmen der Bäume ist meist zu wenig Stärke enthalten, als das Gewinnung derselben lohnte. Nur aus einigen Palmen stellt man Stärke dar. Die i vorzugsweise zur Stärkefabrikation benutzten Rohstoffe (Kartoffel, Weizen, Mais) sind Stärke als die Pflanzen der Tropengegenden (wie Jatropha Manihot, Saghus Rumphii

1. Aus Kartoffeln. Die gewaschenen Kartoffeln werden zerrieben und der erhalt auf Sieben bei stetem Zufluss von Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung der beig Nebenstoffe wird die Stärke durch Schlämmen und Dekantiren von den sich leichter ab Beimengungen befreit. Dem letzten Waschwasser wird meist etwas Schwefelsäure zugef durch der hartnäckig anhängende Faserstoff zurückgehalten wird. Die Abfälle der Fa enthalten noch ansehnliche Mengen Stärke und dienen hauptsächlich als Viehfutter. waschene Stärke entwässert man in Centrifugen und trocknet sie bei nur allmählich ge Hitze, indem sonst Kleisterbildung eintreten würde. Sie wird dann in Stücke zerschl gebeutelt. — Um Stärke in Stangenform zu bereiten, füllt man den noch feuchten S in Trichter mit vielen Oeffnungen. Werden diese Trichter über einen Rahmen geführt, die Stärke in Form von Fäden aus und wird dann getrocknet.

2. Aus Weizen. Der Weizen wird in Wasser eingeweicht, dann zerrieben un mit Wasser der Gährung überlassen. Hierbei tritt Säurebildung ein, infolge de Kleber zum Theil gelöst, zum Theil aufgelockert wird. Man wäscht nun die Stärke vergährten Masse aus und lässt absitzen. Die reinen Stärkekörner setzen sich zunächst ihnen lagert sich der (meist gefärbte) Kleber an. Man reinigt durch Schlämmen und

bei Kartoffelstärke. — Da bei der Gährung der gröfste Theil des Weizenklebers verloren so erscheint es viel rationeller, das Weizenmehl mit Wasser zum Teige anzurühren und auf Sieben, unter stetem Wasserzuflufs, auszuwaschen. Man gewinnt hierbei den auch zur ...hlichen Nahrung geeigneten Kleber (GLUTEN) als Nebenprodukt.

3. Die Gewinnung der Stärke aus Mais (MAIZENA) erfolgt ganz wie jene aus Weizen ...and, Amerika). — Von allen Rohstoffen ist der Reis am reichsten an Stärke. Seine Ver...ung erfordert aber zunächst eine Behandlung mit Aetznatron oder Sodalösung, da durch ...s Quetschen die Trennung der Stärke von den übrigen Bestandtheilen nicht bewirkt werden In der alkalischen Flüssigkeit löst sich ein Theil des Klebers. — Aus den Früchten ...osskastanie lässt sich sehr leicht, ähnlich wie aus Kartoffeln, Stärke darstellen.

...rrow-root. a) Westindisches, (Marantastärke). Aus den Knollen von Maranta arun...a L., M. indica u. a. — b) Ostindisches von Curcuma angustifolia Roxb. und C. leu...iza Roxb. — Tapioca wird aus den Knollen von Manihot utilissima Pohl und auch aus ...ipha Pohl u. a. bereitet (Südamerika). Die Knollen werden geschält, gewaschen, getrocknet ...ulverisirt und bilden dann das käufliche Manioc. Durch Schlämmen bereitet man daraus ...tärke (Cassavestärke, brasilianisches Arrow-root). Die feuchte Stärke wird mittelst ...gekörnt und die Körner auf erhitzten Metallplatten getrocknet. Hierdurch tritt eine partielle ...eisterung ein. Das Produkt ist die Tapioca des Handels, welche zum Theil in Europa ...kreich) aus Cassavemehl dargestellt wird. — Sago wird aus dem Marke einiger Palmen ...s Rumphii W., auch S. laevis R. und S. farinifera Lam . . .) bereitet (Ostindien, West... . .). Die vor dem Eintritt der Blüthe gefällten Stämme werden gespalten, das Mark ...genommen, zerkleinert und auf Sieben ausgewaschen. Die feuchte Stärke wird gekörnt ...ie Körner erhitzt, wodurch wiederum eine partielle Verkleisterung eintritt, wie bei der ...ca. In Europa bereitet man künstlichen Sago aus Kartoffelstärke, indem die feuchte Stärke Siebe gerieben wird und das Durchgeriebene in Rollfässer kommt. Die Körner werden ...f auf eisernen Platten auf 100° erhitzt und durch eingeleiteten Wasserdampf „verglast".

Die Stärke bildet mehr oder weniger rundliche Körner, die geschichtet sind. In der ...e des Korns befindet sich stets ein Kern, um welchen die Schichten gelagert sind. Die ...htung lässt sich nicht immer unmittelbar erkennen. Durch verdünnte Säuren oder ...ien oder noch besser durch Chromsäurelösung wird die Schichtung leichter sichtbar Weizenstärke).

Die Gröfse der Stärkekörner schwankt sehr; nicht blos je nach deren Abstam...g, sondern auch bei Stärke von einer und derselben Pflanzenart. Die grofsen, linsen...gen Stärkekörner des Weizens haben (bei Triticum vulgare) einen Durchmesser von ...0—0,0390 mm, im Mittel = 0,0282 mm (*Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs,* ...3). Die kleinsten Stärkekörner (0,002—0,015 mm im Durchmesser) finden sich im Hafer, Buchweizen, — mittlere Körner (0,02—0,05 mm) finden sich in Mais, ...nfrüchten, Weizen, Gerste, Roggen u. s. w., — grofse Körner, mit blofsem Auge ...nbar, in der Kartoffel, echtem Sago (WIESNER).

Die Stärkekörner polarisiren das Licht nach Art der sogen. doppelt brechenden ...alle. Spec. Gew. der Stärke aus:

	lufttrocken	bei 100° getrocknet
Kartoffeln	1,5029	1,6330
Arrow-root	1,5045	1,5648.

...IGER, *Fr.* 5, 305). — Die Stärke ist sehr hygroskopisch; die Eichelstärke am ...n, die Weizenstärke am wenigsten. Erstere kann bis zu 23% Wasser aufnehmen, ...nstärke höchstens 18,9% (NOSSIAN, *J.* 1861, 714).

Die Stärke besteht aus einem innigen Gemenge zweier isomerer Körper, von denen die ...tmasse, das eigentliche Amylum, als Granulose bezeichnet wird, während der andere ...r Cellulose oder ein celluloseartiger Körper ist (NÄGELI, *J.* 1859, 544). Durch ...nte Säuren und Fermente (Speichel) kann das Gemenge zerlegt werden: die Granu...st sich, die Cellulose bleibt zurück. Die Trennung erfolgt in 2—4 Tagen, wenn 1 Thl. Stärke mit 36—40 Thln. conc. Kochsalzlösung, die 1% wasserfreie Salzsäure ...t, bei 60° digerirt (SCHULZE, *Sachsse, Farbstoffe u. s. w. p.* 123). Behandelt man ...kleister (5—6 g Stärke auf 100 ccm Wasser) 4—8 Minuten lang mit filtrirtem ...auszug in der Kälte, so löst sich die Granulose vollständig (BROWN, HERON, *A.* ...90). Die Stärkecellulose ist unlöslich in Wasser und wird von Malzextrakt nicht ...riffen. Bei längerem Kochen mit Wasser löst sich der gröfsere Theil unter Bildung ...slicher Stärke. Der unlösliche Antheil löst sich leicht in Kalilauge und geht beim ...ren damit in lösliche Stärke über (BROWN, HERON). Die Stärkecellulose färbt sich ...od schwach rothgelb oder bräunlich, mit Schwefelsäure und Jod aber blau. Durch ...n mit Wasser scheint sie in Granulose überzugehen. In der Weizenstärke finden ...,3%, in der Kartoffelstärke 5,1% Cellulose (DRAGENDORFF).

Während man bisher die Stärke als $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt betrachtete, NÄGELI zuerst die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ auf, welche SACHSSE durch Bestimmung der a 100—110° getrockneter) Stärke gebildeten Glukosemenge bestätigt fand. (*Fr.* 17, Die lufttrockne Stärke hält durchschnittlich 17,7% Wasser, entsprechend der $C_{36}H_{62}O_{31} + 12H_2O$. Dieses Wasser entweicht vollständig bei 100—110°.

Löslichkeit der Stärke. Unverletzte Stärkekörner lösen sich nicht in W wird aber Stärke mit kaltem Wasser gerieben, so löst sich ein Theil derselben auf Lösung lässt sich filtriren, giebt aber durch Dialyse keine Stärke ab. Die Stärke wird durch Jod blau gefärbt und ist stark rechtsdrehend; durch Zusatz von A u. s. w. kann die gelöste Stärke gefällt werden (JESSEN, *J.* 1859, 544; DELFFS, *J* 545; FLÜCKIGER, *J.* 1860, 500). In conc. Brom- und Jodkaliumlösung quillt Stär stark auf und löst sich dann in Wasser unter Zurücklassung von etwas Cellulose (I *J.* 1865, 596). Aehnlich verhält sich Chlorcalcium (FLÜCKIGER). Durch verdünnte kann Stärke ebenfalls löslich gemacht werden, am langsamsten durch Essigsäure (BÉ *J.* 1856, 672), weit rascher durch Mineralsäuren, welche aber die lösliche Stärk bald in Dextrin und Zucker überführen. Während lösliche „Stärke" durch Jo gefärbt wird, zeigt das Präparat, welches man durch Kochen von Stärke mit se dünnter Schwefelsäure erhält (MUSCULUS, *J.* 1874, 881), mit Jod eine rothe bis Färbung. In concentrirter Lösung und beim Eintrocknen wird es aber durch Jo gefärbt (MUSCULUS, MEYER, *H.* 4, 452). Es dreht viermal stärker als Glukose un von Diastase in Dextrin und Glukose übergeführt. Das Präparat ist unlöslich tem Wasser, löslich in Wasser von 50 — 60° und daraus durch starkes Abkühle Zusatz von Alkohol fällbar (MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 188; vgl. MASCHKE, *J.* 622; BONDONNEAU, *J.* 1875, 787). Dieselbe (?) lösliche Stärke entsteht durch deln von Stärke mit verdünnter Salpetersäure. Sie löst sich nach REICHAR 1875, 787) in 40 Thln. Wasser von 20°, und wird von Brom und Silbero Dextronsäure oxydirt. Ferner entsteht lösliche Stärke bei der Einwirkung der Lö von Chlorzink (BÉCHAMP, *J.* 1856, 670; MOHR, *A.* 115, 211; nach BECHAMP e durch $ZnCl_2$ kein Dextrin), oder von Zinnchlorid (PAYR, *J.* 1856, 672, giebt de dukte die Formel $C_{24}H_{46}O_{23}$) auf Stärke und bei der Reduktion von Dinitr $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ mit Eisenchlorür (BECHAMP, *J.* 1862, 470). Letztere ist in Wasser unlöslich in Alkohol und zeigt dasselbe Drehungsvermögen wie die „lösliche Stär Auch bei anhaltendem Erhitzen von Stärke mit Glycerin entsteht durch Alkohol lösliche Stärke (KABSCH, *Fr.* 2, 217).

Zur Darstellung von „löslicher Stärke" erhitzt man 1 Thl. Kartoffelstä 16,7 Thln. Glycerin ½ Stunde lang auf 190°, lässt auf 120° erkalten und gießt d Lösung allmählich in das 2—3fache Volumen starken Alkohols (ZULKOWSKY, 1396). — Das so erhaltene Präparat löst sich sehr leicht in warmem Wasser. Di wässrige Lösung gesteht nach einiger Zeit zur trüben Gallerte; sie wird durch und Barytwasser gefällt und durch Jod blau gefärbt. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +$ Verliert beim Eintrocknen die Löslichkeit in Wasser.

Stärke ist unlöslich in Kupferoxydammoniak. — Beim Erhitzen von Stär Wasser tritt Kleisterbildung ein. Bei etwa 50° nimmt man ein deutliches Auf wahr (bei Gerstenstärke schon bei 37,5°) und die völlige Verkleisterung erfolgt (Roggenstärke), 61,3° (Reisstärke), 67,5° (Weizenstärke), 87,5° (Eichelnstärke) (LIPP *J.* 1861, 715). Der Kleister wird beim Stehen sauer durch Bildung von Milchsäur CONNOT). Beim Austrocknen wird der Kleister hornartig und quillt beim Erwärme mehr auf. Ebenso verhält er sich beim Gefrieren. — Physikalische Eigenschaft Kleisters: BROWN, HERON, *A.* 199, 194.

Die Stärke färbt sich, bei Gegenwart von Wasser, durch Jod blau. Lufttr Stärke wird durch Joddampf nur oberflächlich gelb oder braun gefärbt, von einer von Jod in absol. Alkohol, Aether oder Oelen fast gar nicht. Eine Nichtbläuu schon bei Alkohol von 66,83 Gewichtsproc. (spec. Gew. = 0,880) ein (VOGEL, *J.* 829). Je niedriger die Temperatur ist, um so empfindlicher ist die Jodstärker (FRESENIUS, *A.* 102, 184). Die Jodstärke ist in Wasser löslich; eine klare Stärke wird von Jod gefärbt aber nicht gefällt; nur bei Gegenwart von Säuren oder Salz nicht auf Jod einwirken, tritt eine Fällung ein. Man kann daher Jodstärke da durch Fällen einer Lösung von Stärke in conc. Salzsäure mit Jodlösung (FRITZSC 12, 287), und hat man die Jodstärke anfangs als eine chemische Verbindu trachtet (selbst 1877 glaubte noch BONDONNEAU [*Bl.* 28, 452] die Jodstärke noch $5C_6H_{10}O.J$ bezeichnen zu können). In der Jodstärke hat man es aber nur mit ein lagerung von Jod zwischen die Moleküle der Stärke zu thun, etwa in derselben wie durch Kohle gewisse Salze (z. B. Bleisalze) aus ihrer Lösung gefällt werden LAUX, *Z.* 1871, 702). Die Farben, welche das Jod in der Stärke erzeugt, sind die

welche man am Jod im gelösten, gasförmigen oder festen Zustand beobachtet. Alle Substanzen, welche mit dem Jod in Wechselwirkung treten (Chlor, Alkalien, arsenige Säure, schweflige Säure, Zinnchlorür und selbst so schwache Agenzien, wie Schwefelwasserstoff, Natriumhyposulfit), zerstören die Farbe der Jodstärke sofort (Anwendung der Stärke beim Titriren mit Jod und Natriumhyposulfit u. s. w.). Beim Erhitzen mit Wasser wird Jodstärke rasch entfärbt, die Färbung kehrt aber beim Erkalten wieder. Die Entfärbung erklärt sich aus der in der Hitze verminderten Anziehung des Jodes zur Stärke und in der gesteigerten Löslichkeit des Jodes in heißem Wasser (POHL, *J.* 1861, 716). Mischt man gleiche Volume gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, beide Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, so bleibt das Gemisch bräunlich, wird beim Abkühlen blau und färbt sich beim Erwärmen auf 100° wieder gelbbraun. Erhitzt man Jodstärke im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 100°, so wird sie dauernd entfärbt, weil nun das Jod in HJ übergegangen ist (SCHÖNBEIN, *J.* 1861, 716; GUICHARD, *J.* 1863, 569). Die Färbung der Jodstärke wird beeinflusst durch verschiedene Salze. So bewirken Jodwasserstoff und KJ eine Färbung gegen Roth oder Gelb hin (NAEGELI). Bei schwefelsauren Alkalien tritt die Bläuung merklich später ein; Bittersalz bedingt einen mehr röthlichen Ton. Kalialaun bei größerer Concentration nur röthliche Färbung (GÖPPELSRÖDER, *J.* 1863, 670). — Stärke färbt sich mit **Brom** gelb. Durch Versetzen einer Lösung von Stärke in conc. Salzsäure mit Bromwasser wird ein pomeranzengelbes Pulver gefällt, das sehr leicht das Brom verliert (FRITZSCHE, *A.* 12, 291).

Durch die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, Fermenten, auch durch Temperaturerhöhung wird Stärke in Dextrin und Glukose gespalten. Bei der Einwirkung von Malz (Diastase) auf zerriebene Stärke entstehen Dextrin und Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$, neben wenig Glukose (MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 181). Auf unverletzte Stärke wirkt Malz nicht ein (O. SULLIVAN). Die Menge der gebildeten Spaltungsprodukte hängt von der Temperatur ab: je höher dieselbe ist, um so mehr bildet sich Dextrin und um so weniger Maltose (s. d.). (Vrgl. PAYEN, *J.* 1865, 597; SCHWARZER, *J.* 1870, 854; SCHULZE, MÄRKER, *J.* 1872, 441; MUSCULUS, *A. ch.* [5] 2, 385; PETIT, *Bl.* 24, 519). — Die Verschiedenheit rührt ausschließlich von den Veränderungen her, welche der Malzauszug (die Diastase) durch die Wärme erleidet. Unter 60° findet stets folgende Reaktion statt: [illegible] $+ 4H_2O = 4C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) $+ 2C_6H_{10}O_5$ (Dextrin) (BROWN, HERON, *A.* [illegible], 221). — Durch Speichel und Pankreas entstehen etwa 70% Maltose, daneben Achroodextrin und etwa 1% Glukose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 406). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure geht Stärke vollständig in Glukose über (vrgl. S. 563). Mit mäßig starker Salzsäure entsteht zunächst Amylodextrin, dann Achroodextrin und schließlich Glukose (NAEGELI). Mischt man Stärke mit wässriger Salzsäure im Mörser, so entsteht ein so zäher Schleim, dass das Pistill am Mörser kleben bleibt (SCHARLING, *A.* 42, 272). — Organische Säuren wirken weit schwächer auf Stärke als Mineralsäuren. — Bei längerem Erhitzen von Stärke mit **Essigsäure** auf 100° entsteht zunächst nur lösliche Stärke. Bei 180° scheint sich eine Essigsäureverbindung (wahrscheinlich Glukoseacetat) zu bilden (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 100). Mit Essigsäureanhydrid erhält man bei … Stärketriacetat. — Kali- und Natronlauge wirken, wahrscheinlich ähnlich wie Säuren, auf Stärke ein und erzeugen schließlich Dextrin und Zucker (Vrgl. BECHAMP, *A.* 100, …). — Beim Schmelzen mit Kali (GOTTLIEB, *A.* 52, 122) oder Glühen mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15, 278) entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker. — Stärke verbindet sich mit **Ammoniak** bei 150° zu einem stickstoffhaltigen Körper (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [1861] 26). — Beim Erhitzen von Stärke auf 160—200° bildet sich zunächst lösliche Stärke und dann Dextrin. Erhitzt man Stärke mit Wasser im Rohr auf 150—160°, so erhält man Dextrin und Glukose. Bei 170° tritt aber bereits Abscheidung von Kohle ein, während zugleich CO_2 und Ameisensäure entstehen (LOEW, *Z.* 1867, 510). Bei 200° wird auch Benzkatechin gebildet (HOPPE, *B.* 4, 15). — Eine durch Kochen bereitete, 4 procentige, mit NaCl gesättigte und filtrirte Stärkelösung hielt nach 3—4 Jahren auf 1 Thl. Dextrin, 1 Thle. Glukose (RIBAN, *Bl.* 31, 10).

Beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Stärke Ameisensäure; mit Braunstein und Salzsäure: Chloral, CO_2, Ameisensäure und andere Produkte. Ozon ist ohne Wirkung auf Stärke (GORUP, *A.* 110, 103). Bromwasser erzeugt bei 100° CO_2 und Bromoform; versetzt man das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd, so wird Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$ erhalten (HABERMANN, *A.* 172, 11). Kalte conc. Salpetersäure erzeugt Stärkemono- und -dinitrat; mit Salpeterschwefelsäure erhält man Tetranitrat; beim Kochen mit mäßig starker Salpetersäure werden Oxalsäure und Weinsäure (vielleicht auch Zuckersäure), aber keine Traubensäure gebildet (HORNEMANN, *J.* 1863, 581). Säet man in ein Gemenge von 100 g Stärke, 3 Liter Wasser, 40 g Kreide, 0,1 g Kaliumphosphat, 0,2 g Ammoniumphosphat und 0,02 g Magnesiumsulfat eine Spur eines Schizomyceten, so ist in 14 Tagen die eintretende Gährung beendet, und man erhält 2 g Alkohol (FITZ,

B. 10, 282), 35 g Buttersäure (Darstellung dieser Säure), 9 g Essigsäure und 0 Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 44).

Quantitative Bestimmung der Stärke. Man führt die Stärke in Glukose und bestimmt Letztere durch alkalische Kupferoxydlösung. 1,1—1,3 g Stärke werd 40—50 ccm verdünnter Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,1 1 Liter Wasser) 8 Stunden lang im Rohr auf 140—145° erhitzt. Der Röhreninhal auf 250 ccm gebracht und dann titrirt (PILLITZ, *Fr.* 11, 54). — 2,5—3 g bei 100 getrockneter Stärke werden mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (spec. G 1,125) 3 Stunden lang, am Kühler, im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt von der Ce ab, neutralisirt das Filtrat mit Kali, verdünnt auf 500 ccm und titrirt. 99 Thle. G entsprechen 108 Thln. Stärke $C_{36}H_{62}O_{31}$ (SACHSSE, Phytochemische Untersuchun Leipzig 1880, S. 47).

Technische Bestimmung der Stärke mittelst BLOCH's Feculometer: 337; BONDONNEAU, *Fr.* 13, 467. — Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln du mittelung des spec. Gew.: STOHMANN, *J.* 1870, 1188. Tabellen zur Berechnu Stärkegehaltes aus dem spec. Gew.: HEIDEPRIEM, *Fr.* 17, 233. Bestimmung des gehaltes in der Stärke durch Schütteln mit Alkohol (90%) und Bestimmung des im filtrirten Alkohol: SCHEIBLER, *Fr.* 8, 473.

Gehalt an Stärke.

	H_2O	Stärke	Albuminate
Kartoffeln[1]	68,64—71,64	20,61—23,52	2,12
Weizen	—	58—68	12—20
Mais	11,5—13,2	50—54,8	8,7—12
Reis	12,5—14,6	70—75	7,5—8,7
Rosskastanie	41,8	28	—

Zusammensetzung der käuflichen Stärke (WOLF, *J. pr.* 71, 86):

	Kartoffelstärke:		Weizenstärke:		
Stärke	81,5	83,6	83,9	81,3	79,6
Wasser	17,8	15,4	14,5	17,4	14,2
Albuminate	—	—	0,1	—	1,8
Cellulose u. s. w.	0,5	0,5	1,4	1,2	3,8
Asche	0,2	0,5	—	—	0,6

Anwendungen der Stärke. Zum Stärken der Wäsche. Maisstärke hat ei seres Steifungsvermögen als Weizenstärke und Letztere wieder ein gröfseres als Ka stärke. Kartoffelstärkekleister ist minder haltbar als Weizenstärkekleister (WI Dingler's Pol. *J.* 190, 154). — Zu Buchbinderkleister. — Zum Appretiren und von Zeugen; als Verdickungsmittel der Beizen und Farben beim Zeugdruck; zur schlichte; in der Papierfabrikation; zum Bestreuen der Formen in der Metallgi — Zur Darstellung von Sago, Stärkesyrup, Dextrin. — Als Nahrungsmittel (Ka mehl).

Zur Darstellung von Nudeln, Maccaroni u. s. w. wird sehr kleberreiches W mehl (oder auch mit Kleber vermischtes Reis- oder Kartoffelmehl) mit Wasser zum T gerührt und durch Formen gepresst. — Der Puder ist fein gepulvertes und ge Kartoffelstärkemehl.

Verbindungen der Stärke. Die Stärke scheint sich mit Basen zu verb Versetzt man eine Stärkelösung mit Chlorcalcium und dann mit Kali, so entste kalkhaltiger Niederschlag (SCHMIDT, *A.* 51, 31). — Dünner Stärkekleister giebt mit einen Niederschlag. — $C_6H_{10}O_5.PbO$. Durch Fällen von heifs bereiteter Stärkelösu ammoniakalischem Bleizucker (PAYEN, *Berz. Jahrb.* 18, 325; MULDER und BERZ *Berz. Jahrb.* 19, 436). — $C_{30}H_{64}O_{32}.4SnO_2$ (?). Beim Zusammenreiben von Stär Zinnchloridlösung und Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol (PAYR, *J.* 1856 — Durch Schwefelwasserstoff zerfällt der Niederschlag in SnS_2 und einen in Wasser löslichen Körper (Dextrin?), der durch Jod nicht blau gefärbt wird; — $C_{24}H_{44}O_{22}$. Durch Erhitzen von Stärke mit Zinnchlorürlösung auf 100° und Fällen der Lösu Alkohol (PAYR).

Nitrostärke $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitrostärke, beim von Stärke in kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit (BRACONNOT, LIEBIG, *A.* 7, 249; PELOUZE, *A.* 29, 38; BUYS, *A.* 45, 47). — Pulver

[1]) MARKE, *J.* 1877, 1175.

Vasser, Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen, nicht durch Druck s. Die Mononitrostärke ist bisher nur mit Dinitrostärke gemengt erhalten worden. em Gemenge wird durch schwache Kalilauge ein Theil gelöst (BUYS).

itrostärke $C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$. Existirt in einer löslichen und unlöslichen Form P, *J.* 1862, 469).

'nlösliche Form. *Darstellung.* Man zerreibt einen Theil getrockneter Stärke mit ln. rauchender Salpetersäure bei 20° und fügt zur halbflüssigen Masse 20—30 Thle. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in einem Gemenge von 10 Thln. Eis- 1 Thl. Essigsäure (mit 3 Aeq. Wasser) gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. in Alkohol (von 95°/₀), Aether, Aetheralkohol, wenig löslich in Holzgeist, leicht ig.

.ösliche Form. *Bildung.* Bei der Einwirkung von 10—12 Thln. rauchender äure auf 1 Thl. Stärke bei 20°. Unlöslich in Alkohol (von 95°/₀), löslich in ther, Aceton, Holzgeist, Eisessig. — Beide Dinitrostärken explodiren bei 198

BÉCHAMP die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure bei 34° statt bei 20° gehen liefs, erhielt er auch in Alkohol (95°/₀) lösliche Dinitrostärke. Wahr- dasselbe Präparat stellte REICHARDT (*B.* 8, 1020) dar, durch Lösen von ıer Stärke" (aus Stärke mit Salpetersäure bereitet) in rauchender Salpetersäure.

:anitrostärke $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$ entsteht gleichfalls in 2 isomeren Formen, durch ın 1 Thl. Stärke in 12 Thln. rauchender Salpetersäure und Versetzen der filtrir- abgekühlten Lösung mit 8 Thln. Vitriolöl (BÉCHAMP). — Die eine Modifikation in Alkohol (von 95°/₀), die andere in Aetheralkohol. Beide sind weniger be- als Dinitrostärke und explodiren bereits bei etwa 175°.

Salpetersäureverbindungen der Stärke werden durch Eisenchlorür in lösliche übergeführt (BÉCHAMP).

'keschwefelsäure. *Bildung.* Beim Mengen von Stärke mit conc. Schwefel- d Neutralisiren der mit Wasser verdünnten Lösung mit $BaCO_3$... (BLONDEAU, 16; FEHLING, *A.* 55, 13). Je nach der Dauer der Einwirkung besitzt die Stärke- äure eine andere Zusammensetzung. FEHLING fand dieselbe = $C_6H_{12}O_6(SO_3)$ (bei ger Einwirkung), $C_8H_{14}O_7(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{10}H_{16}O_{10}(SO_3)$ (nach 3 Stun- $H_{20}O_{11}(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{14}H_{24}O_{12}(SO_3)$ (nach 48 Stunden), $C_{16}H_{26}O_{13}(SO_3)$ Stunden), $C_{18}H_{30}O_{15}(SO_3)$ (nach 72 Stunden), $C_{20}H_{32}O_{16}(SO_3)$ (nach 60 Stunden), (SO_3) (nach 1½ Stunden). Die freie Säure krystallisirt nicht, ist sehr hygro- und fällt weder Baryum- noch Bleisalze. Die Salze krystallisiren nicht. — Die Lösung der freien Säure fängt schon bei 20—25° an in Schwefelsäure, Dextrin kose zu zerfallen.

ıcetylstärke $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Stärke und Essig- ydrid bei 140° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1867, 264). — Amorph, unlöslich ›r, Alkohol, Essigsäure. Färbt sich mit Jod nicht blau. Wird von Alkalien ınter Regeneration von Stärke. Geht bei 160° in das isomere Triacetyldextrin über.

a $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. *Vorkommen.* Meist in Wurzeln; in der Wurzel von elenium (VAL. ROSE), von Dahlien (Dahlia pinnata, Cichorium intybus, Helian- erosus, Taraxacum officinale..), namentlich im Herbste. Die Wurzel von Taraxa- inale enthielt (bei 100°) getrocknet 2°/₀ im März und 24°/₀ im Oktober; die Wurzel a Helenium hielt im Mai 27,5°/₀ und Ende September 44°/₀ Inulin (DRAGEN- *Sachsse. Farbstoffe..., p.* 125). Inulin findet sich reichlich in den fleischigen Stäm- Cacalien und Kleinien, im holzigen Stamme von Musschia, in den beblätterten von Stylidium suffructicosum, in dem kriechenden, grünen Stengel von Selliera (KRAUS, *Sachsse, Farbstoffe..., p.* 125). Bei einjährigen Pflanzen fehlt das ollständig (PRANTL, *Sachsse, p.* 126). — Das Inulin ist in den Pflanzen bis jetzt gelösten Zustande beobachtet worden. — *Darstellung.* Die geriebenen Dahlien- erden so oft mit dem gleichen Volum Wasser zum Sieden erhitzt (unter Zusatz von iumcarbonat), als noch die Auszüge durch Alkohol getrübt werden. Die Auszüge filtrirt bringt sie direkt, oder nach dem Eindampfen, in eine Kältemischung. Nach dem Auf- rd der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung wieder zum Ge- bracht. Man wiederholt die gleiche Reinigung noch einige Male und wäscht dann das t mit sehr verdünntem, später mit 93procentigem Alkohol (KILIANI, *A.* 205, 147). leimhaltige Pflanzentheile kocht man mit Wasser aus, fällt den gelösten Schleim durch entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft bis zur Hautbildung ein und fällt mit Alkohol DORFF).

er. aus mikroskopischen Kugeln (Sphärokrystalle) bestehend. Spec. Gew. (wasser-

frei) = 1,47 (DRAGENDORFF); = 1,3491 (KILIANI). Sehr hygroskopisch; hält luftt 10—11% Wasser, das im Vacuum, über H_2SO_4, nur unvollständig entweicht. Bei hat das Inulin aber die constante Zusammensetzung $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (KILIANI). Do brechend. — 100 ccm einer wässrigen Lösung halten bei 0° 0,01 g, bei 14° 0,02 g, b 0,27 g, bei 60° 1,57 g, bei 80° 4,0 g, bei 100° 36,5 g Inulin (PRANTL). Fast unlösli Alkohol (Alkohol von 98% löst bei 16° 0,023 Proc. Inulin (DRAGENDORFF, *J.* 1869, Beim Erkalten einer heißgesättigten, wässrigen Inulinlösung setzt sich nur ein The Inulins sofort ab, der Rest sehr viel später. Durch Ausfrieren der Lösung scheide eine weitere Menge Inulin ab, die sich beim Aufthauen nicht wieder löst. Die wä Lösung ist linksdrehend (= — 34,42° für den gelben Stahl DRAGENDORFF; $[\alpha]_D$ = — LESCOEUR, MORELLE, *Bl.* 32, 418). Wird von Jod nicht gebläut. — Geht beim Er mit Wasser auf 100° langsam, durch Säuren rasch in Levulose über (DUBRUNFA 1856, 673). Dabei entstehen als Zwischenprodukte Metinulin und Levinulin (DRAGEND

Inulin schmilzt bei 160°, dabei in amorphes Pyrinulin übergehend (PRANTL, *J.* 850). Es wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glyko und (Glyoxylsäure?) oxydirt (KILIANI). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Lös in Kupferoxydammoniak ohne vorher aufzuquellen (CRAMER, *J.* 1857, 247); löst sic mählich in Nickeloxydulammoniak (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21). — Löst sich in lauge, daraus durch Säuren fällbar. — Fermente (Hefe: BOUCHARDAT, *J.* 1847/48, DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673), Diastase, Speichel wirken gar nicht oder nur sehr auf Inulin ein.

Inulin verbindet sich mit Basen. Inulinlösung giebt mit Barythydrat einen N schlag, der sich in überschüssiger Inulinlösung löst und von CO_2 nicht zerlegt Beim Erhitzen von Inulin mit Barytwasser auf 150° wird viel Gährungsmilchsäu bildet (KILIANI). — Inulin wird von Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt; mit a niakalischem Bleiacetat entstehen aber Niederschläge von wechselnder Zusammense ($C_{24}H_{36}O_{18}.3PbO$ — $C_{24}H_{42}O_{21}.5PbO$ (PARNELL, *A.* 39, 213; CROOCKEWIT, *A.* 45, Inulinlösung löst Bleioxyd (MULDER, *A.* 28, 278).

Quantitative Bestimmung des Inulins. Die inulinhaltigen Pflanzentheile w mit Wasser ausgekocht, die Auszüge concentrirt und mit dem dreifachen Volumen Al (85—98%) versetzt. Man filtrirt nach 48 Stunden, erwärmt den Niederschlag mit Schwefelsäure und bestimmt die gebildete Levulose durch FEHLING'sche Lösung (DR DORFF, *J.* 1872, 929).

Inulinacetate: SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 82.

Triacetat $C_{18}H_{26}O_{13} = C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$. *Bildung.* Durch Kochen von 1 Inulin mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Eisessig, während ¼ Stund Amorphe, feste, hellgelbe Masse. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Al unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. *Bildung.* Bei ¼ stündigem K von 1 Thl. Inulin (aus Dahlien) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. l drehend. Unlöslich in Wasser, löslich in schwacher Essigsäure. — Unterwirft man l aus Alantwurzel der gleichen Behandlung, so resultirt ein Körper von analogen E schaften, der aber **Pentacetat** $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ ist.

Hexacetat $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Bildung.* Bei ½ stündigem Koche 1 Thl. Dahlieninulin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Unlöslich in W löslich in Alkohol. Rechtsdrehend. — Mit Alantinulin entsteht unter diesen Umst ein schwächer nach rechts drehendes **Heptacetat** $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$.

Erhitzt man Dahlieninulin mit 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid im Rohr auf 16 entstehen zwei **Tetracetate** eines **Inulinanhydrides** $C_{12}H_{12}(C_2H_3O)_4O_8$, die beide r drehend sind, von denen das eine in Wasser löslich, das andere darin unlöslich ist. unlösliche Modifikation giebt bei der Verseifung mit Natron eine harzige Masse $C_{12}H$ die in Alkohol löslich und rechtsdrehend ist. — Alantinulin giebt mit Essigsäureanh bei 160° im Rohr nur schwarze Huminkörper.

Da sich das Inulin aus Dahlien gegen Essigsäureanhydrid anders verhält Alantinulin, so hält SCHÜTZENBERGER die beiden Inuline nur für isomer. LESC und MORELLE (*Bl.* 32, 418) vermochten keine Unterschiede in den aus verschied Material bereiteten Acetylverbindungen wahrzunehmen.

Metinulin $C_6H_{10}O_5$ (?). *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin mit 5—6 Thln. W 10 Stunden lang, im Autoclaven auf 100° und fällt mit dem dreifachen Volumen Al (85%). Der Niederschlag wird mit Alkohol (von 50%) gewaschen, dann mit k Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug verdunstet (DRAGENDORFF). — Verhält

aulin, löst sich aber schon in kaltem Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten
g als gummöser, sehr hygroskopischer Rückstand. Geht beim Kochen mit
ch in Levulose über. (Ist wohl nur amorphes, lösliches Inulin).

ulin $C_6H_{10}O_5$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin 40—50 Stunden lang
Wasser im Rohr auf 100° und fällt die Lösung mit 3 Vol. Alkohol (85—88%),
ılin und Metinulin abgeschieden werden. Vom Filtrat destillirt man allen Alkohol
tet den Rückstand auf die Hälfte seines Volumens und giebt dann das 5—6fache
en Alkohols hinzu. Der Niederschlag wird durch Lösen in wenig Wasser und Fällen
Alkohol gereinigt (DRAGENDORFF). — Krümliche Masse. Löst sich in kaltem
e Lösung ist optisch-inaktiv. Geht sehr leicht in Levulose über, schon beim
it Wasser. Vielleicht ist Levinulin identisch mit einem optisch-inaktiven Gummi,
NFAUT (*J.* 1867, 768), sowie VILLE, JOULIE (*Bl.* 7, 262) in den Topinambour-
elianthus tuberosus) auffanden.

aulin $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Inulin auf 165° (PRANTL). —
s Produkt in Wasser, fällt unverändertes Inulin durch Alkohol und verdunstet
— Gummiartig. Schmeckt sehr süfs. Leicht löslich in kaltem Wasser und in
on 90%). Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

hes Inulin (Inuloïd). *Vorkommen.* Soll nach POPP (*A.* 156, 190) in den
Knollen der Dahlien, Helianthus tuberosus u. s. w. enthalten sein. — Es be-
Eigenschaften des Inulins (lufttrocken = $C_6H_{10}O_5.H_2O$) und zeigt nur eine
slichkeit in Wasser und einigen anderen Lösungsmitteln. 100 Thle. Wasser von
en 0,985 Thle. Inulin (vrgl. S. 596) und 1,895 Thle. Inuloïd. Inuloïd giebt mit
ser keinen Niederschlag, aber bei Gegenwart von Alkohol wird die Verbindung
O gefällt. — Inuloïd löst sich in basisch-schwefelsaurem Kupfer. Die Lösung
im Kochen einen grünblauen Niederschlag $C_6H_{10}O_5.CuO$ aus. — In conc.
ıre löst sich Inuloïd unter Bildung von **Inuloïdschwefelsäure**; bei vor-
Verdünnen mit alkoholhaltigem Wasser zerfällt die Verbindung in ihre Com-

en $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Constant in der Leber des Menschen und
nfresser (BERNARD, *J.* 1857, 552); beim Eingeben von Rohrzucker, Glukose,
cerin und Albuminaten wird in der Hundeleber Glykogen gebildet, nicht aber
eben von Mannit, Inosit, Fetten (MERING, *Jahresb. d. Thierchemie* 1876,
n Knorpelgewebe, in den Epithelialzellen der Haut, in den Horngebilden
er ersten Entwickelungsperiode des Fötus; in grofser Menge (bis zu 50% der
stanz) im Gewebe der Lungen und freiwilligen Muskeln des Säugethierembryos
DONNEL, *J.* 1863, 651; 1864, 656); in den Mollusken (Austern halten 9,5%
asubstanz an Glykogen) (BIZIO, *Z.* 1866, 222). In den Muskeln (NASSE, *H.*
Das aus Pferdefleisch isolirte „Dextrin" [LIMPRICHT, *A.* 133, 294] verdankte
ehung wahrscheinlich dem Glykogengehalte des Fleisches). Nach dem Tode
t das Glykogen sehr rasch aus der Leber. — *Darstellung.* Die in kleine
hnittene Leber eines unmittelbar vorher getödteten Thieres wird in siedendes Wasser
zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die erkalteten wässrigen Auszüge werden,
lung stickstoffhaltiger Beimengungen, abwechselnd mit Jodquecksilberkalium und Salz-
t, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat fällt man das Glykogen
ol, wäscht es erst mit Alkohol von 60—61% (bei quantitativen Bestimmungen unter
Eisessig), dann mit Alkohol von 95%, zuletzt mit Aether (BRÜCKE, *J.* 1871, 843).
en der Leber mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. WITTICH (*Fr.* 14, 227)
die zerkleinerte Leber mit Kalilauge zu zerkochen, die Lösung mit Salzsäure zu
und dann wie oben zu verfahren. Oder: man zerkocht die Leber mit Kalilauge;
Lösung mit so viel Salzsäure, das sie eben noch deutlich alkalisch reagirt, und kocht
-40 Min. lang, unter Zusatz von Chlorzinklösung, zur völligen Abscheidung des
Aus dem Filtrate wird das Glykogen durch Alkohol gefällt; es ist noch aschenhaltig
1879, 952).

s Pulver. Hält bei 100° getrocknet kein Wasser (KEKULÉ, *J.* 1858, 570).
Chlorcalcium getrocknete Glykogen entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$
1867, 606). Löst sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die auf
Essigsäure klar wird (GORUP, *A.* 118, 228). Die wässrige Lösung ist rechts-
RÜCKE). Unlöslich in Alkohol. Färbt sich mit Jodlösung stets roth, nicht
CKE). — Geht bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd in Glykogensäure
er. Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.
icht mit Hefe (BERNARD), geht aber durch Diastase, Pankreas, Speichel, Blut
Zucker über. Beim Kochen mit verd. Salzsäure (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1859,

627) oder Schwefelsäure (MAYDL, *H.* 3, 196) wird nur Glukose gebildet. Bei de wirkung von Speichel oder Diastase entstehen Dextrin (Achroodextrin), Maltose und Glukose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413). Auch die todtenstarre Leber hält und Glukose (M., M.).

$Ba.C_{18}H_{28}O_{15}$. *Darstellung.* Durch Fällen von Glykogenlösung mit Barytwasser (A — $Pb.C_{12}H_{18}O_{10}$. *Bildung.* Durch Fällen von Glykogenlösung mit Bleiessig (BIZIO, *Z.* 186

Triacetat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Glykogen und überschü Essigsäureanhydrid bei 155° (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 80). — Amorph; unlös Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird von Alkalien verseift unter Rückl von Glykogen (?).

5. Paramylum $C_6H_{10}O_5$ (GOTTLIEB, *A.* 75, 51). *Vorkommen.* In einer Infi art (Euglena viridis Ehr.), welche das Wasser, in welchem sie lebt, in grünen, lo schaumigen Schichten bedeckt. In den Thieren ist das Paramylum, wie unter dem Mi sichtbar, in Körnern abgelagert. — Man giefst die mit viel Wasser angerührten Euglene ein feines Drahtsieb und behandelt sie nach einander mit Aether, Alkohol und einem den Gemisch von Alkohol und Salzsäure. Man vertheilt sie dann in Wasser und giefst s ein Baumwollentuch. Aus dem Filtrate setzt sich das Paramylum ab. Es wird in ver lauge gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure und Alkohol gefällt.

Farblose Körner, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und in Am Löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, und Alkohol fällba beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert, geht aber beim Koc rauchender Salzsäure in gährungsfähigen Zucker (Glukose?) über. — Liefert mit S säure viel Oxalsäure. — Bei der Oxydation durch Brom und Silberoxyd entsteht De säure $C_6H_{12}O_7$ (HABERMANN, *A.* 172, 14). — Färbt sich nicht mit Jodlösung. - von Diastase nicht angegriffen. —

XXXIX. Gummiarten.

Die Gummi sind sämmtlich amorph, in Wasser entweder löslich oder darin nu aufquellend, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ge in Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ über. Mit Jod oder mit Schwefelsäure und Jod zeigen si Bläuung. Von Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

Aschenanalysen der käuflichen Gummisorten: LÖWENTHAL, HAU *A.* 89, 112.

1. Arabin, Arabinsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der a Rinde verschiedener Acacien (wesentlich Acacia Verek, Guill. et Perott.) ausflie arabischen Gummis (Nordafrika, Senegambien). In den Runkelrüben, g theils oder ganz in unlöslicher Form, als Metarabin (SCHEIBLER, *B.* 6, 612 Kirschgummi (MARTIN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen, Leipzig* 1880, Im Gummi der Pflaumenbäume (?). — In den Maikäfern, Seidenraupen, in der und den Kiemen des Flusskrebses hat STAEDELER (*A.* 111, 26) ein arabinsäur Gummi aufgefunden. — *Darstellung.* Das arabische Gummi ist ein wechselndes G von wenigstens zwei Gummiarten, einer linksdrehenden und einer rechtsdrehenden. Erste beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in krystallisirte Arabinose über, das rechtsd Gummi liefert hierbei einen syrupförmigen Zucker. Auch das Rübengummi ist ein Gem welchem aber das linksdrehende Gummi überwiegt. Im arabischen Gummi ist mehr drehendes Gummi enthalten, es liefert daher meist viel weniger Arabinose (SCHEIBLER käufliche arabische Gummi enthält 17% Wasser und 3% Asche (GUERIN, *A.* 4, 249), (fast aus den Carbonaten von Kali, Kalk und Magnesia bestehend).

Reines Arabin lässt sich nur aus Runkelrüben darstellen. Die zerriebenen werden abgepresst und der Rückstand einige Stunden mit kaltem Alkohol (85—90%) Man presst ab und macerirt noch einmal mit Alkohol. Die abgepresste Masse wird hi kochendes Wasser eingetragen, einige Zeit mit Wasser gekocht (um den Alkohol zu verflü und dann mit Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Beim Erwärmen Wasserbade geht nur das Metarabin in Arabin über. Man filtrirt, sättigt das Filtrat m kocht ein, filtrirt wieder, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Alkohol. Durch wied Lösen des Niederschlages in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigt man das Arabin. man die concentrirte, wässrige Lösung desselben, in einem hohen und schmalen Cylinder, mit wenig Alkohol und lässt einige Wochen stehen, so sind in dem Niederschlag fast alle bestandtheile enthalten (SCHEIBLER). Wollte man in ähnlicher Weise aus arabischem

stellen (NEUBAUER, *J.* 1854, 624; *A.* 102, 105), so erhielte man natürlich nur ein on rechts- und linksdrehendem Arabin.

ph; feuchtes Arabin löst sich in Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer und hlensaure Salze. Unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung des reinen ird nicht durch Alkohol gefällt; dies erfolgt aber sofort auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure oder einer Salzlösung (NEUBAUER). Linksdrehend $[\alpha] = -98,5^\circ$ R, *B.* 1, 59). Das bei 100° getrocknete Arabin besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, unlöslich in Wasser, in welchem es nur froschlaichartig aufquillt (NEUBAUER; 1857, 496). Es ist nunmehr in Metarabin übergegangen. Auf Zusatz von oder Kalkwasser erfolgt aber sehr bald Lösung, und die erhaltene Flüssigkeit Reaktionen des Arabins. Die gleiche Umwandlung erfolgt beim Vermischen entrirten Arabinlösung mit concentrirter Schwefelsäure (FREMY, *J.* 1860, 503). rliert bei 150° nichts an Gewicht (GÉLIS).

er trocknen Destillation von Gummi arabicum mit Kalk werden Aceton und aceton erhalten (FREMY, *A.* 15, 281). — Beim Schmelzen mit Kali werden die- dukte gebildet wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, *A.* 52, 122), daneben auch noch äure (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76). — Beim Behandeln mit rauchender ure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäurederivate (Nitroarabin); hen mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Oxalsäure, eine iure (Zuckersäure?) (GUERIN, *A.* 4, 255), Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 4) und ure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefel- rabinose $C_6H_{12}O_6$ über. Aus Kirschgummi entsteht hierbei zunächst die isomere . — Eine verdünnte Arabinlösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch efällt. (Unterschied und Trennung des Arabins vom Dextrin) (STAEDELER, *A.*

emisch von arabinsaurem Kalium und Kaliumdichromat wird am Licht un- ter Bildung von arabinsaurem Kalichromoxyd (EDER, *J. pr.* [2] 19, 299). — ler arabisches Gummi) hält Niederschläge oder fein vertheilte Körper anhaltend sion und lässt sie durch die Filter laufen. Versetzt man eine Gummilösung etat und dann mit Schwefelammonium, so erhält man eine undurchsichtige, lüssigkeit, die sich nicht absetzt, und welche schwarz durchs Filter geht. (An- les Gummis zur Darstellung von Tinte.) — Die Krystallisation leicht löslicher B. Zucker) wird durch die Gegenwart von „Gummi" verhindert oder sehr t.

indungen mit Basen: NEUBAUER, *J.* 1854, 624. — $K_2O.(C_{12}H_{22}O_{11})_2$ (bei 100). $_0O_{10}$ (bei 100°). Durch Kochen von Arabinsäure mit überschüssiger Kalkmilch und Alkohol; — $CaO.6C_{12}H_{20}O_{10}$; — $CaO.C_{12}H_{20}O_{10}.2C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 100°). (HECKMEIJER, *J.* . — $BaO.2C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). — $2PbO.3C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). — $CuO.C_{12}H_{20}O_{10}$. HECKMEIJER).

mi arabicum. Die beste Sorte kommt von Kordofan. Die nächstbeste las Senegalgummi aus Senegambien; es enthält nur Arabin (RHEM, *J.* 1875, Ostindisches Gummi" (Feroniagummi) stammt nicht von einer Acacie, sondern ia elephantum Corr. Es enthält Arabin, Bassorin und Metaarabin (Cerasin). Es steht in seinen Eigenschaften dem Gummi arabicum nicht nach.

ndungen des arabischen Gummis. Die feineren Sorten werden zur Liqueur- verwendet, zu Appreturen und in der Medicin (Oelemulsionen, Pasten u. s. w.). Sorten dienen als Klebemittel, in der Zeugdruckerei, zur Darstellung von Tinte....

rat $C_{12}H_{19}(NO_2)_2O_{10}$(?). *Bildung.* Aus Gummi arabicum und (3 Thln.) rauchen- ersäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Amorph.

nitrat $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. arabisches Gummi in lter rauchender Salpetersäure, giebt 3 Thle. H_2SO_4 hinzu und fällt mit Wasser . — Amorph.

cetylarabin $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. *Bildung.* Aus Gummi arabicum n. Essigsäureanhydrid bei 150° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 265). — n Wasser unlöslich. Giebt mit Alkalien wieder lösliches Gummi.

cetylarabin $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Bildung.* Aus arabischem Gummi hüssigem Essigsäureanhydrid bei 180° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Aehnelt cetylderivat.

arabinsäure (Cerasin). *Vorkommen.* Der in Wasser unlösliche Bestand- Kirschgummis ist metaarabinsaurer Kalk (FREMY, *J.* 1860, 504). In den Runkel- EIBLER, *B.* 6, 612). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Arabinsäure auf 100° R; GELIS, *J.* 1857, 496). Beim Schütteln von conc. wässriger Gummilösung

mit conc. Schwefelsäure (FREMY, *J.* 1860, 503). — Bedingungen der Umwandlung Arabin in Metaarabinsäure: BARFOED, *J. pr.* [2] 11, 186. — Amorph. Unlöslich in W Quillt in Wasser froschlaichartig auf. Geht beim Erwärmen mit Alkalien oder alkali Erden in Arabinsäure über.

Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In Runkelrüben, Möhren. Die aus stammende Pflanzengallerte Agar-Agar besteht aus Pararabin (REICHARDT, *B.* 8, 8 *Darstellung.* Zerriebene Möhren oder Runkelrüben werden ausgepresst und der Rückstan Wasser und hierauf mit Alkohol ausgewaschen. Dann digerirt man den Pressrückstand m procentiger Salzsäure und fällt den sauren Auszug mit Alkohol.

Pulver. Quillt in Wasser gallertartig auf. Löst sich in verdünnten Mineral und wird daraus durch Alkalien oder Alkohol gefällt. Geht beim Erwärmen mit Al in Arabinsäure über. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht kein Z Reagirt neutral, zerlegt nicht Carbonate. — $Ba.C_{12}H_{20}O_{11} + {}^{3}/_{2}H_2O$. — $Pb.C_{24}H_{42}O$

2. Gährungsgummi (Dextran). $C_6H_{10}O_5$ (bei 130°). *Vorkommen.* In de reifen Runkelrüben (SCHEIBLER, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol.* f. 1875, p *Bildung.* Bei der Milchsäuregährung des Zuckers, neben Milchsäure und Mann *Darstellung.* Bei der Darstellung von Milchsäure wird die vom Calciumlaktat abfiltrirte mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat vom Gyps mit Alkohol versetzt (BRÜNING, 197). — Der bei der „schleimigen" Gährung gebildete Spaltpilzschleim besteht aus d weichen und schleimigen Membranen der Spaltpilze. Er ist vielleicht identisch mit I (NÄGELI, *J. pr.* [2] 17, 409). — Aus Runkelrüben. Bei gewissen Saftgewinnungsme (durch Maceration, Walzenpressarbeit) wird zuweilen eine froschlaichartige Gallerte abgese die sich beim Kochen mit Kalkmilch nur theilweilweise löst. Die Kalklösung wird, nac Sättigen mit CO_2, auf dem Wasserbade concentrirt, mit HCl angesäuert und mit Alkohol (SCHEIBLER). — Findet sich oft in großer Menge in der Melasse und wird daraus ge durch Versetzen von 200—300 Thln. Melasse mit 100 Thln. Wasser, Ansäuern mit HC Zumischen von Alkohol (SCHEIBLER).

Amorph; leicht löslich in Wasser zur klebrigen Flüssigkeit. Wird durch Alkol elastische, fadenziehende Masse gefällt. Schmeckt fade. Stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +$ Die conc. wässrige Lösung wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefäll giebt mit FEHLING'scher Lösung einen hellblauen, schleimigen Niederschlag. Re nicht FEHLING'sche Lösung. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefeläure lang Glukose über. Reagirt indifferent. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure, so Oxalsäure. Die froschlaichartige Gallerte des Rübensaftes besteht aus der u lichen Modifikation des Dextrans. Durch Alkalien oder Erden geht dieselbe lösliche Form über.

3. Holzgummi $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In Laubhölzern, am meisten in der dann in der Esche, Erle, Eiche, Buche, Weide, dem Kirschbaum, sehr wenig im Fehlt in den Nadelhölzern (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 19, 146; POUMARÈDE, FIGU 64, 388). — *Darstellung.* Sägespäne werden mit Ammoniakwasser 24 Stunden lang d dann filtrirt, gewaschen und mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,07) übergossen. Ma 24 Stunden bei Luftabschluss stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtr Alkohol. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit schw hierauf mit starkem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen.

Gummiartig. Unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich langsam in 50 Thln. koch Wasser. Die Lösung opalisirt stark beim Erkalten, wird aber auf Zusatz von Natro Unlöslich in Alkohol; Alkohol erzeugt indessen in der wässrigen Lösung eine Fällu auf Zusatz eines Tropfens Säure (HCl, H_2SO_4) oder Alkalisalze u. s. w. Unlöslich i Kalk- und Barytwasser, löslich in Natronlauge. Die Lösung zeigt starke Linksdr in 1—2procentiger Lösung ist $[\alpha]_D = -84°$ (Unterschied von Stärke, bei der $[\alpha]_D =$ ist (THOMSEN, *B.* 13, 2168). Mit Jod entsteht keine Färbung. — Wird durch B gefällt. — Wandelt sich beim Kochen mit Schwefelsäure (von 5°/₀) in einen zucker Körper um, der FEHLING'sche Lösung reducirt, aber mit Hefe nicht gährt.

4. Bassorin $C_6H_{10}O_5$ (bei 110°). *Vorkommen.* Im Traganth, dem freiwill den Stämmen von Astragalus creticus Lam. und Astr. Parnassii Boiss. (Griechenland. Astr. versus Oliv. (Kleinasien, Persien) ausfließendem Gummi (SCHMIDT, *A.* 5

Der in Wasser lösliche Antheil des Traganthgummis ist Arabinsäure (SANDERS *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen I., Leipzig* 1880. S. 90. — vrgl. d FREMY, *J.* 1860, 504).

Der nur in viel Wasser lösliche Schleim wird durch Alkohol gefällt. Er geh Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Zucker über. Mit Salpetersäure en Schleimsäure und Oxalsäure.

Der in Wasser nicht lösliche Antheil des Traganthgummis besteht aus Pflanzenzellen (FRANK, *J. pr.* 95, 480).

Anwendungen des Traganthgummis: in der Medicin (zu Pastillen u. s. w.), als Verdickungsmittel, zu Appreturen u. s. w.

Leinsamenschleim $C_6H_{10}O_5$. *Darstellung.* 1 Thl. Leinsamen wird mit 3 Thln. Wasser übergossen, nach 24 Stunden das erwärmte Gemenge durch Leinwand filtrirt und das Filtrat mit Alkohol und Salzsäure versetzt. Den Niederschlag behandelt man mit absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT, *A.* 51, 50; FRANK, *J. pr.* 95, 484; KIRCHNER, TOLLENS, *A.* 175, 215). — Verhält sich wie Bassorin. Rechtsdrehend. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in rechtsdrehendes Gummi und Zucker (K., T.).

Der Schleim aus der Wurzel von Althaea officinalis verhält sich ganz wie Leinsamenschleim.

Flohsamenschleim $C_{36}H_{58}O_{29}$. *Darstellung.* Wie Leinsamenschleim (SCHMIDT; FRANK; TOLLENS, KIRCHNER). — Verhalten wie bei Bassorin. Löslich in Kupferoxydammoniak. Giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Gummi und Zucker.

Caragheenschleim. *Vorkommen.* In einer Alge (Fucus crispus L.) (BLONDEAU, J. 1865, 659; FLÜCKIGER, OBERMAIER, *J.* 1868, 805). — Löslich in viel Wasser. Wird durch Bleizucker gefällt. Färbt sich mit Schwefelsäure und Jod nicht blau. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Giebt mit Salpetersäure Schleimsäure.

Das Perlmoos (F. crispus) wächst an den Küsten der Bretagne, Normandie, Schottlands, Irlands u. s. w. Es wird als Nahrungsmittel und in der Medicin benutzt; dient zum Klären des Bieres, Appretiren von Geweben u. s. w.

Everniin $C_8H_{14}O_7$. *Vorkommen.* In der Flechte Evernia Prunastri (STÜDE, *A.* 131, 241). — *Darstellung.* Die Flechte wird kalt mit verdünnter Natronlauge macerirt und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt. — Amorphes, gelbliches Pulver. Geschmacklos. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich sehr leicht in warmem. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkohol. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Färbt sich nicht mit Jod. Wird von Säuren sehr schnell in Glykose übergeführt.

Pflanzenschleime. Die nachfolgenden Schleime unterscheiden sich von den vorhergehenden Gummiarten dadurch, dass sie von Jod blau bis violett gefärbt werden und mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure liefern. In Wasser quellen sie ausserordentlich stark auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Zucker gebildet (FRANK, *J. pr.* 95, 479).

a. **Amyloïd.** (Verschieden von dem Amyloïd aus Cellulose S. 583). *Vorkommen.* Der in Wasser lösliche Bestandtheil der Cotyledonzellen von Tamarindus indica, Hymenaea Courbaril, Schotia latifolia (SCHLEIDEN); in Tropaeolum majus (FRANK) (?). — Löslich in Wasser. Die wässrige Lösung wird durch wässrige Jodlösung gelb, durch alkoholische Jodlösung als blaue Gallerte gefällt.

b. **Quittenschleim** $C_{18}H_{28}O_{14}$ (bei 100°). *Darstellung.* Wie Leinsamenschleim (KIRCHNER, TOLLENS, *A.* 175, 208; vrgl. FRANK, *J. pr.* 95, 490). — Grauweifs, faserig. Wird in Wasser gallertartig, bildet aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge einen Schleim. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Cellulose, Gummi und Zucker. Der Zucker wird offenbar durch weitere Umbildung des Gummis gebildet; die Umsetzung des Quittenschleims ist dann: $C_{18}H_{28}O_{14} + H_2O = C_6H_{10}O_5$ (Cellulose) + $2C_6H_{10}O_5$ (Gummi).

c. **Salepschleim.** *Vorkommen.* In den Knollen einiger Orchideen (Orchis mascula; O. Morio; Or. militaris L....). — *Darstellung.* Die Orchisknollen werden mit kaltem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung verdunstet (FRANK, *J. pr.* 95, 494). Wird in der Medicin benutzt.

Lichenin (Moosstärke) $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In den Flechtenarten, besonders in Cetraria islandica (isländisches Moos). — *Darstellung.* Man macerirt isländisches Moos mit viel rauchender Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 55, 165; *J.* 1847/48, 831). — Durchscheinende spröde Masse. Quillt in kaltem Wasser und löst sich vollständig in kochendem Wasser. Die heifse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das aufgequollene Lichenin färbt sich mit Jod sehr rasch blau, das durch Kochen gelöste wird auf Zusatz von Jod nicht mehr blau, ebenso wenig die Gallerte, zu welcher die Lösung beim Erkalten gesteht. Fällt man aber die Lösung mit Alkohol, so färbt sich der (mit Wasser gewaschene) Niederschlag mit Jod wieder blau. — Geht beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure in einen Zucker über. — Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure aber keine Schleimsäure. — Verbindet sich mit Basen.

$C_6H_{10}O_5.PbO$. *Bildung.* Durch Fällen einer wässrigen Licheninlösung mit Bleiessig (MULDER, *A.* 28, 279).

Isolichenin $C_6H_{10}O_5$. *Darstellung.* Isländisches Moos wird so lange mit neuen Mengen Wasser ausgekocht, als Alkohol noch eine Trübung erzeugt. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich aus den wässrigen Auszügen gallertiges Lichenin ab. Das Filtrat concentrirt man durch Abdampfen und fällt dann durch Alkohol Isolichenin. Das ausgeschiedene Isolichenin reinigt man durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol (BERG, *J.* 1873, 848).

Isolichenin wird von Eisessig nicht verändert, während Lichenin sich damit verbindet und gallertartiges **Triacetyllichenin** $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ liefert. Isolichenin wird von kochender alkoholischer Kalilauge sehr wenig verändert, das Lichenin ziemlich stark. Lichenin verbindet sich mit Kali und Natron, Isolichenin nicht. Lichenin löst sich in Kupferoxydammoniak, Isolichenin nicht. Lichenin und Isolichenin sind beide in Chlorzink löslich und werden durch Jod und Schwefelsäure nicht gebläut. — Es gelingt nicht, Lichenin in Isolichenin überzuführen oder umgekehrt.

11. Triticin $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Triticum repens (H. MÜLLER, *J.* 1873, 832). — *Darstellung.* Die Queckenwurzel wird mit Alkohol von 25—30% ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, dann löst man ihn in Wasser und fällt mit Alkohol. — Geschmacklos. Linksdrehend. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Säuren in Levulose über. Gährt nicht mit Hefe, wohl aber mit Diastase. Wird von Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt. Verbindet sich mit Basen. Giebt mit Schwefelsäure eine Triticinschwefelsäure.

12. Dextrin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Das Vorkommen von Dextrin im Pflanzenreiche (im Weizen, Gerste, viel (?) in der Manna [BUIGNET, *J.* 1868, 763]) ist zweifelhaft. Es finden sich zwar in den Pflanzen Gummiarten, welche sich ähnlich wie Dextrin verhalten. Ob dieselben aber identisch sind mit Dextrin, ist nicht erwiesen. Noch zweifelhafter ist das Vorkommen von Dextrin im Thierreiche. LIMPRICHT (*A.* 133, 294) isolirte zwar aus dem Pferdefleisch Dextrin; dasselbe ist aber wahrscheinlich erst während der Verarbeitung des Fleisches aus Glykogen gebildet worden (DEMANT, *H.* 3, 200). — *Bildung.* Beim Erhitzen der Stärke auf 200°, oder beim Behandeln derselben mit Diastase oder mit verdünnten Säuren. Dextrin ist das Zwischenprodukt der Umwandlung von Stärke in Zucker. — *Darstellung.* Man löst käufliches Dextrin in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, concentrirt die Lösung durch Abdampfen und fällt mit absolutem Alkohol. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol ist mehrere Male zu wiederholen (PAYEN, *A.* 28, 273). Das Dextrin hält hartnäckig Zucker zurück, welcher nur durch Hefe zu entfernen ist (SULLIVAN, *J.* 1874, 880). — Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass unter Dextrin verschiedene Körper zu verstehen sind, und dass das käufliche Dextrin ein Gemenge ist von Achroodextrin, Erythrodextrin u. s. w. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge. Die Beschreibung der verschiedenen Formen des Dextrins folgt später (S. 603). — Spröde, durchsichtige Masse. Spec. Gew. = 1,03845 (SULLIVAN). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Stark rechtsdrehend, daher von BIOT und PERSOZ (*A.* 6, [illegible]) Dextrin genannt. Färbt sich mit Jod roth. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, dabei entsteht keine Schleimsäure. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Glukose übergeführt. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung; reducirt in der Kälte nicht Kupferacetat. Bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure wird selbst bei Siedehitze kein Kupferacetat reducirt (Unterschied von Glukose) (BARFOED, *Fr.* 12, 27). Bei der Oxydation mit wässrigem Brom und dann mit Silberoxyd entsteht Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$. — Verbindet sich mit Basen; Bleiessig erzeugt nur in sehr concentrirter Lösung einen Niederschlag (STA[illegible]LER, *A.* 111, 26). Dagegen wird Dextrin durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Gerbsäure fällt nicht das Dextrin (Unterschied von löslicher Stärke). — Durch überschüssige Diastase geht Dextrin in Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ über (SULLIVAN, *J.* 1876, [illegible]). — Die Wirkung der Diastase auf Dextrin wird geschwächt durch den gleichzeitig gebildeten Zucker. Wird Letzterer entfernt (etwa durch Gährung), so wirkt die Diastase aufs neue auf Dextrin ein. Diese Umwandlung des Dextrins erfolgt aber viel langsamer als die Gährung des Zuckers, und deshalb überwiegt in vergohrenen Flüssigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Mehrfache (SCHULZE, MÄRKER, [illegible] *Jahresb. d. chem. Technol.* 1874, 759). — Bei der durch Schizomyceten bewirkten Gährung wird Alkohol gebildet (FITZ, *B.* 10, 282).

Technische Darstellung von Dextrin. Die Umwandlung der Stärke in Dextrin wird durch Hitze, Säuren oder Diastase (Malz) bewirkt. Das durch Erhitzen der Stärke auf 180—200° dargestellte Dextrin heifst Leiocom. Es ist mehr oder weniger gefärbt. Zu seiner Darstellung kommt die Stärke in erhitzte rotirende, oder in feststehende [illegible]

Rührwerk versehene Cylinder. In Gegenwart von wenig Säure gelingt die Um- von Stärke in Dextrin bei viel niederer Temperatur, und das Produkt ist viel weifser. Man benutzt zu diesem Zweck Salpetersäure, Salzsäure oder auch . Ein Gemisch von 1000 Thln. Stärke, 25 Thln. conc. Salpetersäure und 300 Thln. ird 1—$1^1/_2$ Stunden lang auf 100—110° erhitzt. — Um durch Diastase Stärke n umzuwandeln, wird Stärke mit Wasser und Malzauszug so lange auf 60° er- s die Lösung durch Jod nicht mehr gebläut wird. Dann zieht man die Lösung erdampft.

Handelswaare ist ein sehr unreines Präparat, das Glukose und Stärke beigemengt

endung des Dextrins. Das Dextrin findet eine sehr ausgedehnte Verwen- Surrogat des Gummi, hauptsächlich in der Färberei und Kattundruckerei zum der Beizen und Farben. In der Medicin wird es gegen Dispepsie benutzt r Bestandtheil des Malzextraktes) und zur Darstellung von Pillen oder Tabletten.

indungen mit Basen: PAYEN. — $(C_6H_9O_5)_2Ba$. *Bildung.* Durch Fällen einer n Dextrin in wässrigem Alkohol mit alkoholischem Baryt. — $(C_6H_9O_5)_2Pb.PbO$; — b.

indungen mit Säuren. **Dinitrodextrin** $C_6H_8(NO_2)_2O_5$. *Bildung.* Man l. Dextrin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure und fällt mit dem gleichen Vo- hwefelsäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Löslich in Alkohol von 90° $_0$.

cetyldextrin $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von it Essigsäureanhydrid auf 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig. Zerfällt beim Be- nit Alkalien in Essigsäure und Dextrin.

chiedene Formen des Dextrins. Lässt man (1000 g) Stärke mit (6 Liter) r Salzsäure (in 100 Thln.: 12 Thle. HCl) längere Zeit stehen, so färben sich die ner mit Jod zuletzt nur gelb. In der überstehenden Flüssigkeit bewirkt festes einen blauen Niederschlag, aber nach längerem Stehen bewirkt Jod keine nehr. Den Körper, welcher ungelöst bleibt und sich mit Jod gelb färbt, nennt mylodextrin I, den durch Jod als blauen Niederschlag fällbaren: Amylo- II (NÄGELI, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig, 1874).

lodextrin $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *Bildung.* Bei rkung schwacher Salzsäure in der Kälte auf Stärke (NÄGELI). Beim Erhitzen e mit 90procentiger Essigsäure auf 100° („lösliche Stärke", MUSCULUS, *Z.* 1869, beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (MUSCULUS, *Z.* 1870, 346; 81). In letzterem Falle kocht man die Flüssigkeit so lange, bis sie sich mit t färbt. Dann sättigt man mit Kreide, dampft zum Syrup ab und lässt in der en. Es bildet sich ein Niederschlag von „unlöslichem Dextrin" (M.). — NÄGELI dargestellte Amylodextrin I reinigt man durch Abfiltriren, Waschen er und Alkohol und Trocknen. Es wird dann in kochendem Wasser gelöst und filtrirten Lösung durch Ausfrieren abgeschieden. — Die Lösung des Amylo- I fällt man mit dem 4—5 fachen Volumen Alkohol (von 93° $_0$) und wäscht den lag mit Alkohol. Es wird ebenfalls in kochendem Wasser gelöst und durch abgeschieden.

lodextrin scheidet sich beim Gefrieren seiner wässrigen Lösung in flachen Scheib- Dieselben lösen sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in heifsem und scheiden der Lösung nur beim Gefrieren wieder ab. Stark rechtsdrehend in wässriger In Wasser aufgeschlemmtes Amylodextrin färbt sich mit einem Jodkrystall gar r sehr schwach gelbroth; in einer warmen, wässrigen Lösung von Amylodextrin in Jodkrystall anfangs eine violette, zuletzt eine purpurrothe Färbung. Amylo- at zu Jod eine geringere Verwandtschaft als die Stärke: eine durch Jod ge- ylodextrinlösung wird durch Stärkekörner entfärbt. Amylodextrin löst sich leicht n; die Lösung geht beim Kochen langsam in Zucker über. Von verdünnten Säuren lodextrin rasch in Zucker übergeführt. — Gegen Diastase verhält sich Amylo- ie Stärke. Man trage in eine wässrige, mit viel Natriumacetat versetzte Amylo- ung Jodkrystalle ein, so lange noch ein blauer Niederschlag entsteht, filtrire rschlag ab und fälle das Filtrat mit Alkohol. Beiden Niederschlägen entziehe h Alkohol das Jod, so bleiben zwei Körper übrig, die sich äufserlich nicht von unterscheiden. Aber das aus dem Jodniederschlage erhaltene Produkt giebt in Lösung mit Jod eine violette Färbung, das Produkt aus der Alkoholfällung eine rothe Färbung. Daraus scheint zu folgen, dass das Amylodextrin ein Ge- eier Körper ist.

Achroodextrin. Unterscheidet sich vom Amylodextrin dadurch, dass es in k Wasser völlig löslich ist, und beim Gefrieren sich nicht ausscheidet. Achroodex $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?) (NÄGELI). Bleibt die mit salzsäurehaltigem Wasser gossene Stärke lange stehen, so erzeugt Jod in der Flüssigkeit keinen blauen Nieders (Amylodextrin II) mehr. Die Lösung hält dann Achroodextrin, zu dessen Gewin man die Lösung mit $CaCO_3$ neutralisirt, concentrirt und dann mit Alkohol fällt. Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol ger (NÄGELI).

Amorphes Pulver. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol, aber durch verdünnte Gerbsäure oder Barytwasser gefällt. Stark rechtsdrehend. — l sich nicht mit Jod. — Reducirt schwach alkalische Kupferlösung (MUSCULUS, ME *H.* 2, 410).

MUSCULUS und GRUBER (*H.* 2, 188) unterscheiden 3 Arten von Achroodextrin. α-Modifikation hat ein Drehungsvermögen $[\alpha] = +210^0$ und wird durch Di schwerer in Zucker übergeführt als Stärke oder Erythrodextrin. 1 g reducirt ebens FEHLING'sche Lösung wie 0,12 g Glukose. — Man erhält sie durch Behandeln der S mit Diastase bei 70°. — Die β-Modifikation wird erhalten, wenn Diastase bei 50 auf Stärke einwirkt. Sie dreht $[\alpha] = +190^0$, wird durch Diastase nicht verändert besitzt das gleiche Reduktionsvermögen wie die α-Modifikation.

Die γ-Modifikation erhält am leichtesten durch Erwärmen von Stärke mit centiger Schwefelsäure, bis Alkohol in der Lösung keine Fällung mehr bewirkt. I weiteres Behandeln mit wässriger Schwefelsäure geht das γ-Achroodextrin in Zucker — Drehungsvermögen: $[\alpha] = 150^0$. Wird von Diastase nicht angegriffen. 1 g re so viel FEHLING'sche Lösung wie 0,66 g Glukose.

Isomere Achroodextrine: BROWN, HERON, *B.* 12, 1477; BONDONNEAU, *Bl.* 25,

O'SULLIVAN (*Bl.* 32, 494) unterscheidet 4 Dextrine, welche sich unter 4 ver denen Bedingungen (aus Stärke) bilden (*Soc.* [1876] 30, 125). Alle diese De und ebenso die lösliche Stärke zeigen das gleiche Rotationsvermögen (etwa $[\alpha]_\gamma =$ und reduciren nicht FEHLING'sche Lösung. Sie werden durch Saccharomyces cere nicht in Gährung versetzt. Mit aktiver Diastase, kalt bereitetem Malzauszug und gehen sie in Alkoholgährung über.

α-Dextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Stärke mit Malzauszug oberhal Ausbeute: 82,6% Dextrin, gemäfs der Gleichung: $12C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ (Ma $+ 10C_6H_{10}O_5$. — Farblose, glasige Masse. Giebt mit Jodlösung eine braunrothe Fär

β-Dextrin I (= α-Achroodextrin). *Bildung.* Beim Behandeln von Stärke Malz bei 64—70°. $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. — Giebt mit Jod l Färbung. $[\alpha]_\gamma = 216 — 217,5^0$. Wirkt auf FEHLING'sche Lösung nur wenig reducirend infolge eines Gehaltes an Beimengungen.

β-Dextrin II. Bildet sich, wenn Stärke nach folgender Gleichung zerlegt $12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O = 3C_{12}H_{22}O_{11} + 6C_6H_{10}O_5$. — Stimmt ganz mit Dextrin β I üb

β-Dextrin III (= β-Achroodextrin von MUSCULUS, GRUBER?). *Bildung.* D Lösen von Stärke in Malzlösungen bei Temperaturen unter 63°. — $[\alpha]_\gamma = 215$— Reducirt FEHLING'sche Lösung nur infolge von Beimengungen.

Acetyldextrin $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Achroo- und Erythrodextrin geben Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dasselbe Acetylderivat (HERZFELD, 267). — Pulver. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in heifsem Wasser, in verdünnter Essig Alkohol und Aether, löslich in einem heifsem Gemisch von Alkohol und Essigäther.

Maltodextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Stärkekleister mit Diastase halb 65° (HERZFELD, *B.* 12, 2120). Das Produkt wird durch oft wiederholtes Lös wenig Wasser und Fällen mit Alkohol (von 90%) gereinigt. — Unkrystallisirbares Gu Löst sich rasch und sehr leicht in kaltem Wasser. In heifsem Alkohol sehr wenig lei löslich als in kaltem; unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. $[\alpha] = 164.2^0$ DONNEAU, *Bl.* 25,5), 169,9—173,4° (HERZFELD). Reducirt FEHLING'sche Lösung stark wie Maltose).

Das **Acetylderivat** ist in Alkohol leicht löslich (Unterschied von Erythro- und Ac dextrin). Schmelzp.: 98° (HERZFELD, *B.* 13, 267).

Künstliches Dextrin. *Bildung.* Durch Lösen von wasserfreier Glukose in Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Alkohol (von 95%). Man lässt die menge 3 Wochen lang in der Kälte stehen (MUSCULUS, *Bl.* 18, 68). — Amorph, gesch los. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Färbt sich nicht mit Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Dreht zweimal so stark nach rechts wie Glu Wird von Diastase sehr langsam angegriffen. Wird von verdünnter Schwefelsäu Glukose übergeführt.

dextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Baumwolle mit concentrirten Säuren SO_4) (BÉCHAMP, *J. pr.* 69, 449). Unterscheidet sich vom Dextrin durch ein Rotationsvermögen (= + 88,9°) und dadurch, dass sein Dinitroderivat $_5O_4$ sich in 90 procentigem Alkohol weniger löst, als die Dinitroverbindung des ben Dextrins (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521).

gummi. *Vorkommen.* Im Wein (PASTEUR; BÉCHAMP, *J.* 1875, 987; , *J.* 1875, 987; vgl. NEUBAUER, *Fr.* 15, 194). *Darstellung.* Man versetzt die Rohprodukte in wässrigem Alkohol mit einigen Tropfen Eisenchlorid und dann mit durch wird das Gummi gefällt (CHANCEL).

irt 7 mal weniger Kupferoxyd wie Glukose. Rechtsdrehend. Durch das Ge- n Eisenchlorid und $CaCO_3$ wird Gummi, aber kein Dextrin gefällt (ROUSSIN, 51). Daher ist das Weingummi kein dextrinartiger Körper.

trin (= Achroodextrin?) $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In der weifsen und rothen el (Urginea Scilla Steink.) (SCHMIEDEBERG, *H.* 3, 112). — *Darstellung.* Gepul- zwiebel wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Das bleit man mit H_2S und giebt dann, nach dem Abfiltriren von PbS, Kalkmilch hinzu. wird die Kalkverbindung des Sinistrins gefällt, welche man durch CO_2 zerlegt. Das gegangene Sinistrin wird durch absoluten Alkohol gefällt. Man reinigt es durch s Lösen in Wasser und Fällen mit absol. Alkohol.

r. In Wasser in jedem Verhältniss löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. end; $[\alpha]_D = -41,4°$. Färbt sich nicht mit Jod. Löst Kupferoxyd bei Gegen- Alkali, reducirt aber nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Bleiessig nur nach tz von NH_3 gefällt. Wird von Diastase nicht verändert. Geht bei $^1/_4$—$^1/_2$stün- wärmen mit verdünnter (1—2 procentiger) Schwefelsäure in ein Gemenge von ævulose und (1 Thl.?) einer inaktiven Glukose (die FEHLING'sche Lösung ebenso icirt wie gewöhnliche Glukose) über. Bildet mit Kalk eine amorphe, in Wasser iche Verbindung.

holat $2C_6H_{10}O_5.C_2H_6O$(?). Das unter Alkohol wasserfrei gewordene Sinistrin dem Trocknen über H_2SO_4, hartnäckig Alkohol zurück.

lin (Synanthrose) $C_6H_{10}O_5$ (bei 110°) (POPP, *A.* 156, 181; DIECK, TOLLENS, 8). *Vorkommen.* Neben Inulin in den Knollen der Synanthereen (in den on Dahlia variabilis, Helianthus tuberosus). Tobinambursaft hält 8—12°,)., T.). — *Darstellung.* Der ausgepresste Saft der Dahlienknollen u. s. w. wird mit efällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, die freie Säure darin durch Magnesiumcarbonat t und dann die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Den Rückstand zieht man mit kleinen Mengen Alkohol aus, bis er optisch-inaktiv geworden ist. Dann wird lichst wenig absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Inulin zurückbleibt. Der alko- auszug wird mit Aether gefällt.

lockere amorphe Masse. Sehr hygroskopisch und zerfliefslich. Optisch-inaktiv. lich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absol. Alkohol, unlöslich . Verliert das Hydratwasser im Vacuum über Schwefelsäure. — Schmeckt chaus nicht süfs. — Bräunt sich bei 140—145°, unter Caramelbildung, und Glukose und Levulose. Wird beim Kochen mit verd. Säuren in Glukose und gespalten. — Bei der trocknen Destillation werden Aceton, Essigsäure, CO_2, H, erhalten. — Wird von verd. Salpetersäure zu Zuckersäure und Oxalsäure - Wird durch Alkalien nicht gebräunt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. ht gährungsfähig, wird aber durch Hefe invertirt und geht daher, längere Zeit in Berührung, in Alkoholgährung über. — Wird durch Bleiessig nicht gefällt. sich nicht mit NaCl. u. s. w. Verhindert die Fällung von Fe_2O_3 und CuO alien. — Giebt mit Silbernitrat in der Kälte eine weifse Fällung, beim Er- ird Silber reducirt.

$O_{11}.Ba_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Synanthrose mit r. — Amorph, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol — $C_{12}H_{18}O_{11}.Pb_2$. lischer Synanthroselösung und alkoholischem Bleiessig. Amorph, leicht löslich in Bleiessig.

XL. Pektinstoffe (Pflanzengallerte).

üchten (Birnen, Aepfeln), fleischigen Wurzeln (Rüben, Möhren ..) und in Baum- LACONNOT, *A.* 5, 280) finden sich Körper, die aus der wässrigen Lösung durch allertartig gefällt werden und deshalb Pektin genannt worden sind. Wegen

dieses Gehaltes an Pektin erstarren Abkochungen von gewissen Früchten zur G
Die Pektinkörper sind von CHODNEW, (*A.* 51, 355) und FREMY (*A.* 67, 257) z
Theil abweichenden Resultaten untersucht worden. Beide Forscher fanden nur ü
stimmend, dass das Pektin weniger Wasserstoff als ein Kohlenhydrat enthält. E
Endprodukte der Umwandlung von Pektin (FREMY's Metapektinsäure $C_8H_{14}O_9$) ist i
als Arabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ erkannt worden und damit die Möglichkeit nicht ausgesc
dass die Pektinkörper als Kohlenhydrate zu betrachten sind. Nach FRÉMY e
unreife Früchte, fleischige Wurzeln u. s. w. in Wasser, Alkohol und Aether u
Pektose. Diese Substanz verleiht den unreifen Früchten u. s. w. ihre Hä
verursacht durch ihre Verbindung mit Kalk das Hartwerden der Früchte beim
mit kalkhaltigem Wasser. Die Pektose ist sehr leicht veränderlich und deshal
rein isolirt. Beim Reifen der Früchte oder beim Erwärmen mit verd. Säuren
Essigsäure) geht Pektose in Pektin über.

1. Pektin. *Dartellung.* Zur Darstellung von Pektin wird der Saft sehr reife
durch Oxalsäure vom Kalk und durch Tannin von Albuminaten befreit und endlich mit
gefällt. Man reinigt das gefällte Pektin durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser u
mit Alkohol.

FREMY giebt dem Pektin die Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$, — CHODNEW: $C_{28}H_{42}O_{24}$. I
und POUMARÈDE fanden dieselbe Formel $C_9H_{14}O_8$ für Pektin aus Enzianwur
aus Möhren (*A.* 64, 390). Pektin aus Aepfeln, Möhren, Rüben: $C_6H_8O_5$ (MUL
28, 282).

FREMY's Pektin ist amorph, löslich in Wasser. Fällbar durch Alkohol als
aus verdünnter, in langen Fäden aus concentrirter Auflösung. Wird durch I
aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Wird durch Barytwasser vollständig a
Geht mit Alkalien oder Erden in Berührung rasch in Pektinsäure über. W
Säuren in Arabinsäure („Metapektinsäure") übergeführt. Bei mehrstündigem
mit Wasser wandelt es sich in Parapektin um.

Parapektin. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Pektin mit Wasser (Fr
Verhält sich ganz wie Pektin und besitzt, bei 140° getrocknet, dieselbe Zusamme
wie Letzteres. Unterscheidet sich vom Pektin nur durch seine Fällbarkei
Bleizucker.

Metapektin. *Bildung.* Parapektin geht beim Kochen mit verdünnten Säu
in Metapektin über (FREMY). Zusammensetzung, äussere Eigenschaften ganz
Pektin. Reagirt sauer. Wird durch $BaCl_2$ gefällt (Unterschied von Pektin u
pektin); Niederschlag: $C_{32}H_{46}O_{31}.BaO$. — Bildet mit Säuren (HCl, H_2SO_4..) in Wa
liche, durch Alkohol fällbare, Verbindungen.

Pektosinsäure $C_{32}H_{46}O_{31}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pektin mit ka
dünnten, ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder bei der Einwirkung von Pe
Pektin (FREMY).

2. Pektase ist ein Ferment, das sich im Safte der Möhren und Runkelrüben
lichen Zustande befindet und daraus durch Fällen mit Alkohol gewonnen werd
In den sauren Früchten ist die Pektase in unlöslicher Form enthalten (FREMY). –
artig. Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in saurem Wasser. Die L
kochendem Wasser gelatinirt beim Erkalten. Geht beim Kochen mit Wasser od
überschüssige Alkalien rasch in Pektinsäure über. — $2BaO.C_{32}H_{44}O_{30}$. — 2PbO.C

3. Pektinsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Pektin mit ätzenden oder
sauren Alkalien. Bei längerer Einwirkung von Pektase auf Pektin bei 30° (Fr
Darstellung. Das gut gewaschene Mark von Möhren (Pektase enthaltend) wird mit sch
säurehaltigem Wasser gekocht und das Filtrat mit genügend Soda gekocht. Wendet ma
Soda an, so entsteht Arabinsäure, wendet man zu wenig an, so wird Pektosinsäure geb

Formel: $C_{16}H_{22}O_{15}$ (FREMY); $C_{14}H_{20}O_{13}$ (CHODNEW). Wird aus der Lö
Salze gallertartig gefällt. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kochend
löslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Pa
säure und dann in Arabinsäure über. Wird von Alkalien und verdünnten Sä
Siedehitze rasch in Arabinsäure übergeführt. Salpetersäure liefert Oxalsäure und
säure (REGNAULT). CHODNEW erhielt nur bei der Oxydation von Pektin, aber n
Pektinsäure, Schleimsäure. —

Salze: CHODNEW. Die pektinsauren Alkalien sind in Wasser löslich; die übrigen Sa
unlösliche Gallerten. — $Na_2.C_{14}H_{20}O_{14}$. — $K_2.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 130°). — $Ca.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei
$Ba.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 120°). — $3PbO.C_{28}H_{38}O_{25}$ (Ch.) = $Pb.C_{16}H_{20}O_{15}$ (FRÉMY). — Ag_2.(
(Ch.) = $Ag_2.C_{16}H_{20}O_{15}$ (F.).

Parapektinsäure $C_{24}H_{34}O_{23}$ (FREMY). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Pektin- oder von pektinsauren Salzen mit Wasser. — Amorph. Reagirt sauer. Bildet mit ... lösliche Salze. Wird von überschüssigem Barytwasser gefällt. — $K_4.C_{24}H_{30}O_{23}$ 150°). — $Pb_2.C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°).

Metapektinsäure (Arabinsäure). *Bildung.* Pektin, Pektosinsäure und Pektin- ... werden durch überschüssige Alkalien in Metapektinsäure übergeführt (FREMY). In ... späteren Arbeit (*J.* 1859, 540) zeigte FREMY, dass sich Metapektinsäure mit Leichtig- ... darstellen lässt durch Behandeln des Markes von Runkelrüben mit Kalkmilch. ... wies die Identität der Metapektinsäure mit Arabin nach (S. 598) und wider- ... damit die von FREMY für Metapektinsäure aufgestellte Formel $C_8H_{14}O_9$. In dem ... der meisten Gewächse fand FREMY metapektinsaure Salze. Er beobachtete ferner, ... nur solche Utriculargewebe von Pflanzen Metapektinsäure liefern, welche Pektose ... halten. Da nun, nach SCHEIBLER, das Arabin in den Rüben in der Form von unlös- ... Metarabin enthalten ist, so wäre Pektose nichts anderes als Metarabin. Aber ... REICHARDT's Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ (S. 600), aus Rüben, ist ein gallertartiger Körper ... daher vielleicht identisch mit einem der FREMY'schen Pektinkörper. STÜDE, (*A.* 131, ...) bestreitet das Vorkommen einer unlöslichen Pektose in den Pflanzen. Nach ihm ... das Pektin, an Kalk gebunden, in den Pflanzen enthalten und, beim Behandeln mit ... ren, wird einfach das Pektin in Freiheit gesetzt. Bei der Einwirkung von Schwefel- ... re auf Pektin entsteht keine Glukose.

Pektinkörper aus der Rinde des Stammes und der Zweige von **Aesculus pocastanum** $C_{32}H_{44}O_{32}$ (bei 120°). Gallerte. Giebt beim Schmelzen mit Kali Ameisen- ... e und Protokatechusäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 381).

Pektinkörper aus den Kapseln der **Rosskastanie** $C_{32}H_{42}O_{31}$ (bei 120°) (ROCHLEDER, ... 868, 727).

Pektinkörper aus den Früchten von **Syringa vulgaris** $C_{32}H_{46}O_{31}$ (PAYR, *J.* ..., 692).

Pektinkörper aus den Früchten von **Gardenia grandiflora** $C_{34}H_{94}O_{63}$(?) ... YER, *J.* 1856, 692).

Pektinkörper im **Tragantgummi**: GIRAUD, *B.* 8, 340.

XLI. Zersetzungsprodukte der Kohlenhydrate.

...ramel. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker auf 210° entsteht ein Gemenge ... Substanzen, das als Caramel bezeichnet wird. Erhitzt man bis 190°, so ist das ...produkt Caramelan, wenn der Gewichtsverlust nur 12°$_0$ beträgt. Bei einem ...chtsverluste von 14—15°$_0$ ist der Rückstand vorzugsweise reich an Caramelen, ...inem Gewichtsverlust von 20°$_0$ besteht er fast ganz aus Caramelin (GÉLIS, *A. ch.* ...2, 352). Spec. Gew. der (rohen) Caramellösungen: HOFMANN, GRAHAM, REDWOOD, ...62, 803.

...ramelan $C_{12}H_{18}O_9$. *Darstellung.* Rohes Caramel wird mit Alkohol (von 84°$_0$) aus- ...en und das in Lösung Gegangene durch Gährung vom Zucker befreit. Man verdampft die ... zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wobei Caramelan zurückbleibt ...; vgl. POHL, *J.* 1860, 506).

Caramelan entsteht auch beim Erhitzen von Glukose (GÉLIS, *J.* 1862, 471). Wird ... Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten (GÉLIS). Hart und spröde, bei 100° sehr ...; zerfliefslich. Geruchlos, sehr bitter schmeckend. Leicht löslich in Wasser, wenig ... in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Kann ... in Zucker verwandelt werden (Unterschied von Glukosen). - Wird von Salpeter- ... zu Oxalsäure oxydirt. — Die wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Fällungen. ...koholischer Lösung entstehen Fällungen: durch Baryt — $2BaO.C_{12}H_{18}O_9$; durch Blei- ... — $PbO.C_{12}H_{16}O_8$; durch ammoniakalische Bleizuckerlösung $2PbO.C_{12}H_{14}O_7$.

...ramelen $C_{36}H_{50}O_{25}$. *Darstellung.* Der in Alkohol von 84°$_0$ unlösliche Rückstand ...hen Caramels giebt an kaltes Wasser Caramelen ab. Man reinigt es durch Lösen in ... und Fällen mit Alkohol (GÉLIS). — Mahagonyrothe, feste Masse. Löslich in Wasser, ... in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt Salpetersäure Oxalsäure. — $BaO.C_{36}H_{48}O_{24}$; — $PbO.C_{36}H_{48}O_{24}$.

...ramelin $C_{96}H_{102}O_{51}$ (bei 120°) (?). *Darstellung.* Der in kaltem Wasser unlösliche ...stand des rohen Caramels (GÉLIS). — Schwarz, glänzend, nicht schmelzbar. Reducirt

FEHLING'sche Lösung. Löst sich beim Kochen mit Wasser; die Lösung wird durch fast alle Metallsalze gefällt. — $BaO.C_{96}H_{100}O_{50}$; — $2BaO.C_{96}H_{100}O_{50}$. — $PbO.C_{96}H_{100}O_{50}$.

GÉLIS unterscheidet 3 Modifikationen des Caramelins: eine in Wasser lösliche, eine in Wasser unlösliche, aber in andern Reagenzien lösliche, drittens eine in allen Lösungsmitteln unlösliche Modifikation.

Durch Erhitzen von Rohrzucker auf 250° erhielt VÖLCKEL (*J.* 1852, 651) schwarzes **Caramelin** $C_{24}H_{26}O_{13}$ (von VÖLCKEL Caramelan genannt), unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Kali. — Durch kurzes Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 15—30 Thln. $SnCl_4$ auf 120—130° erhielt MAUMEMÉ (*J.* 1854, 745) schwarzbraunes Caramelin $C_6H_4O_2$ unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Glukose, Cellulose und Dextrin liefern denselben Körper. — Durch 8tägiges Erhitzen von Rohrzucker auf 153° entsteht schwarzbraunes Caramelin $C_7H_4O_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1872, 783).

Unterwirft man eine wässrige Lösung von Caramel der Dialyse, so treten Caramelan und Caramelen aus dem Dialysator aus und Caramelin $C_{24}H_{30}O_{15}$ bleibt zurück (GRAHAM, *J.* 1861, 79). Dasselbe wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum hinterbleibt es als schwarze, glänzende Masse, löslich in Wasser. Verdampft man die Lösung bei 100°, so wird es in Wasser unlöslich. Die wässrige Lösung des Caramelins ist geschmacklos und wird durch die kleinsten Mengen Mineralsäuren, Kochsalz, Alkalisulfate u. s. w. gefällt.

5. Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Milchzucker auf 180° (LIEBEN, 1856, 647). Die erhitzte Masse wird durch Auskochen mit Alkohol von den beigemengten Körpern befreit. — Dunkelbraune, glänzende, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen kaffeebraunen Niederschlag. Geht bei längerem Erhitzen auf 175° in einen in Wasser unlöslichen Körper über. — $CuO.C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 100°). Geht bei 150° über in $CuO.C_{12}H_{18}O_9$.

6. Assamar. a. **Assamar** von REICHENBACH (*A.* 49, 1). *Bildung.* Beim Braunrösten von Brod, Stärke, Gummi u. s. w. — *Darstellung.* Braungeröstetes Brod wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser und Kalk gekocht. Die wässrige Lösung fällt man mit Alkohol, verdunstet das Filtrat, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und versetzt mit Aether. Dadurch werden Beimengungen ausgefällt und Assamar bleibt in Lösung. — Weiche, bernsteingelbe Masse. Schmeckt rein bitter. Zerfließlich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt Gold- und Silberlösung. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

b. **Assamar** von VÖLCKEL (*A.* 85, 74) $C_{20}H_{22}O_{11}$ (?). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Rohrzucker. — *Darstellung.* Die bei der Destillation von Zucker erhaltene wässrige Schicht wird mit Soda genau neutralisirt und im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absl. Alkohol aus und fällt durch Aetherzusatz das gelöste Natriumacetat. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande durch Aether das Assamar ausgezogen. — Gelbrother, dickflüssiger Syrup. Fängt bei 120° an sich zu zersetzen. Sehr hygroskopisch. Reducirt Silberlösung. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Die wässrige Lösung nimmt bei mehrjährigem Stehen einen süfsen Geschmack an (POHL, *J.* 1860, 506).

7. Pyrodextrin $C_{48}H_{74}O_{37}$ (bei 160°). *Bildung.* Beim Erhitzen von Stärke auf 220—2.. (GÉLIS, *J.* 1857, 494). Ist in allen bis zur Bräunung erhitzten stärkemehlhaltigen Substanzen enthalten. — *Darstellung.* Die geröstete Stärke wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt in Wasser gelöst und durch Alkohol niedergeschlagen. — Braun, brüchig. Löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Verändert sich nicht bei 200°. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in der Wärme, sehr langsam angegriffen. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch Barytwasser gefällt, durch Bleizucker erst auf Zusatz von Alkohol. — $BaO.C_{24}H_{36}O_{18}$ (bei 160°). — $PbO.C_{24}H_{36}O_{18}$.

8. Huminsubstanzen. Zu den Huminsubstanzen rechnet man braune oder schwarze Körper, welche sich beim Faulen organischer Substanzen bilden und in der Ackerkrume, im Torf u. s. w. enthalten sind. Aehnliche (oder identische?) Substanzen bilden sich beim Behandeln von Kohlenhydraten (Stärke, Zucker...) mit Säuren und Alkalien. Sie haben meistens einen sauren Charakter (MULDER. *A.* 36, 243).

Huminsäure aus faulem Holze, Torfe u. s. w. *Darstellung.* Torf wird mit Wasser und Weingeist gewaschen, dann mit Soda ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt (MULDER).

MULDER fand die Huminsäure stets stickstoffhaltig (3% Stickstoff). — DETMER (*J.* 1873, 844) fand die Huminsäure aus Torf stickstofffrei und der Formel $C_{60}H_{54}O_{27}$ ...

prechend zusammengesetzt. — Nach ihm ist die Huminsäure amorph, in heifsem Wasser ichter löslich als in kaltem, reagirt sauer und zerlegt Carbonate. DETMER erhielt durch ällung folgende Salze: $C_{60}H_{54}O_{27}.Ca_2(NH_4)_2$; — $C_{60}H_{54}O_{27}.Fe_2(NH_4)_2$; — $C_{60}H_{54}O_{27}.Ag_2$.

THÉNARD (*J.* 1876, 878) reinigt die Huminsäure durch 48stündiges Abkühlen der isch gefällten und gut gewaschenen Säure auf — 12 bis — 15°. Nach dem Aufthauen ird die Huminsäure abfiltrirt und gewaschen. Sie ist aschenfrei und entspricht der 'ormel $C_{24}H_{18}O_{12}$.

Aus dem faulen Holze alter Ulmen-, Eichen- und Weidenbäume isolirte LEFORT (. 1867, 669) eine **Xylylsäure** $C_{24}H_{20}O_{17}$ (bei 120°). — Salze: $Ca.C_{24}H_{18}O_{17}$. — $Ba.C_{24}H_{18}O_{17}$.

An einem **faulenden Buchenholzstocke** wurde ein harziger, in Wasser leicht lös- cher Körper gefunden, der aus den huminsauren Salzen von Ammoniak, Kali und Natron be- and (LIEBERMANN, LETTENMAYER, *B.* 7, 408). Die gefällte Huminsäure war stickstoff- ei und löste sich, nach dem Trocknen, nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und r schwierig in Alkalien. Zusammensetzung: C = 53,6; H = 4,9.

Huminkörper (vermoderter Torf), der nach einem Erdstofs auf dem Wasser des hottischen Sees Loch Dochart schwamm: GREGORY, *A.* 41, 365. Gefunden: C = 76,7, I = 4,7.

Verhalten der Humussubstanz aus Dammerde, faulem Holz und Torf: DUBEIRAN, *J.* 1850, 651.

Verhalten der Huminsäure: SIMON, *J.* 1875, 822.

Als **Quellsäure** und **Quellsatzsäure** bezeichnete BERZELIUS (*P.* 29, 3 und 238) ei Säuren, die er aus dem Ocher der eisenhaltigen Porlaquelle in Schweden isolirte. ı ihrer Darstellung kochte er den Ocher mit Kalilauge, versetzte den alkalischen Aus- g mit Essigsäure und fällte durch Kupferacetat quellsaures Kupfer. Im Filtrate von fiel, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat, quellsatzsaures Kupfer nieder.

Huminsäuren durch Einwirkung von Säuren auf Kohlehydrate gebildet. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Salz-, Salpeter- oder hwefelsäure, neben Ameisensäure. Die Bildung der Huminkörper geht auch bei Luft- schluss vor sich. Die gefällten Huminkörper lösen sich nicht vollständig in NH_3. Die s der ammoniakalischen Lösung gefällte Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die sliche Säure. Je höher erhitzt wird, um so mehr bildet sich von der unlöslichen minsäure. — Die gefällte Huminsäure wird, nach dem Trocknen, nur zum Theil löslich Alkalien. — Die Analysen der Huminsäure entsprechen der Formel $C_{24}H_{18}O_9$ (STEIN, 39, 84; MULDER). — MULDER unterscheidet verschiedene Huminsäuren und stellte e dieser Säuren dar. Dem Kupfersalz giebt er die Formel $C_{40}H_{28}O_{14}.Cu$.

Huminkörper durch Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate gebildet. n Kochen von Glukose u. s. w. mit Alkalien oder Baryt entstehen Saccharumsäure $H_{18}O_{11}$ und Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. Lässt man die Einwirkung des Barythydrates e Zeit und in conc. Lösung erfolgen, so entsteht eine Melassinsäure $C_{12}H_{10}O_5$ (?) LIGOT, *A.* 30, 77). Die Säure wird aus der Lösung durch HCl gefällt und ist unlöslich Wasser, aber löslich in Alkohol.

Durch Erhitzen von Holzfaser mit 1½ Thl. Aetzkali auf 300° erhielt PÉLIGOT ch. [2] 73, 208) eine braungelbe Huminsäure (mit C = 65,8—67,6; H = 6,25). Wurden che Theile Holzfaser und Aetzkali erhitzt, so resultirte eine schwarze Huminsäure C = 71,5—72,3; H = 5,8—6,2).

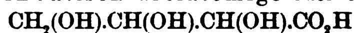
Huminkörper aus Retortenkohle. *Bildung.* Bei der Elektrolyse von 5procent. oniak unter Anwendung von Elektroden aus (mit Chlor) gereinigter Retortenkohle LOT, *Bl.* 33, 263).

Analyse: C = 54,8; H = 4,0; N = 12,4. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Alkalien, l Wasser, aber nicht in Alkohol. Wird, nach dem Trocknen bei 150°, völlig unlöslich. wickelt beim Kochen mit Kali kein NH_3; beim Schmelzen mit Kali wird KCN ge- t. Auch bei der Elektrolyse von verdünnter Kalilauge (mit Kohleelektroden) ent- t eine (stickstofffreie) Huminsäure.

Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Die Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff können ein- oder zweibasisch sein. Im ersten le enthalten sie nur einmal die Carboxylgruppe und also noch 3 Atome Sauerstoff, che mit einer oder zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein können. Sind diese

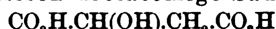
3 Sauerstoffatome als Hydroxyl vorhanden, so hat man es mit einer vieratomig basischen Säure zu thun. Hat die Säure nur zwei oder eine Hydroxylgruppe, sultiren einbasisch-dreiatomige oder einbasisch-zweiatomige Säuren.


$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$
Einbasisch-vieratomige Säure.


$CH_2(OH).CO.CH(OH).CO_2H$
Einbasisch-dreiatomige Säure.

Sind endlich alle 3 Sauerstoffatome beiderseits an Kohlenstoffatom gebunden, s eine einbasisch-einatomige Säure vor.

In den zweibasischen Säuren mit O_5 sind natürlich zwei Carboxylgruppe handen, und das letzte Sauerstoffatom kann beiderseits an Kohlenstoff oder zum Th Wasserstoff gebunden sein. Es entstehen auf diese Weise zweibasisch-zweiatc und zweibasisch-dreiatomige Säuren.

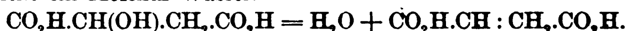

$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$
Zweibasisch-dreiatomige Säure.


$CO_2H.CH_2.O.CH_2.CO_2H$
Zweibasisch-zweiatomige Säure.

Die Säuren mit O_5 sind nicht flüchtig. Jene Säuren, welche 2 Carboxylgrup ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, verlieren beim Erwärmen sehr leicht CO_2


$$CH_3.C(OH).(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH(OH).CO_2H.$$

Mehratomige Säuren, deren Carboxylgruppen entfernt gelagert sind, verlie der Wärme leicht ein Molekül Wasser.


$$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H = H_2O + CO_2H.CH:CH_2.CO_2H.$$

Bemerkenswerth ist in diesen Fällen der Umstand, dass die Wasserabscheidu nächst nicht auf Kosten der Hydroxylgruppen im Carboxyl erfolgt.

XLII. Säure $C_nH_{2n}O_5$.

Erythroglucinsäure $C_4H_8O_5 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung* der Oxydation von Erythrit $C_4H_{10}O_4$ mit Salpetersäure (LAMPARTER, *A.* 134, 260 mit Platinmohr (SELL, *Z.* 1866, 12). — *Darstellung.* Man löst 30 g Erythrit in 3(Wasser und giebt 15—20 g vorher mit Bimsstein gemengten Platinmohr hinzu. Die wird hierauf concentrirt, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (S.). versetzt eine erwärmte concentrirte Lösung von Erythrit mit rauchender Salpetersäure, dam und fällt mit Barytwasser (L.).

Die freie Säure ist gummiartig (L); sie bildet lange Nadeln, die von einem durchtränkt sind (S.). Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.C_4H_6O_5 + H_2$ 100°). *Bildung.* Beim Fällen der Säure mit Barytwasser. Amorphes Pulver, unlösl Weingeist, wenig löslich in Wasser. Wird aus der Lösung in Säuren nicht durch Alkalien geschlagen (L.). — $Pb.C_4H_6O_5$ (bei 160°). Amorpher Niederschlag (L.). — Das Silbe ist ein weißer Niederschlag, der sich bald, unter Spiegelbildung, schwärzt.

XLIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. **Tartronsäure** (Oxymalonsäure) $C_3H_4O_5 = CH(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* B freiwilligen Zersetzung der Nitroweinsäure $C_4H_4(NO_2)_2O_8$ in wässriger Lösung (DESSAI *A.* 89, 339). Bei der Reduktion von Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$ mit Natriumamalgam (DEIC *Z.* 1865, 69). Aus Brommalonsäure $C_3H_3BrO_4$ und Silberoxyd oder beim Kochen Bromcyanessigsäure $CHBr(CN).CO_2H$ mit Kalilauge (PETRIEW, *Ж.* 10, 152). Beim B deln von Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3$ mit Barytwasser bei 30—40° (GRI *Bl.* 27, 440). Bei der Oxydation von Glukose mit Kupferoxyd und Kali (CLAUS, *A* 114 = Gummisäure). Bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (? SAD *B.* 8, 1456). — Carboxytartronsaures Natrium zerfällt bei 100° in CO_2 und tartron Natrium. $C_4H_2Na_2O_7 = CO_2 + Na_2.C_3H_2O_5$ (GRUBER, *B.* 12, 514). Chlormalonsäureeste beim Verseifen mit Kali nur Tartronsäure $CHCl(CO_2C_2H_5)_2 + 3H_2O = HCl + C$ $+ 2C_2H_6O$ (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 600). Beim Uebergießen von Cyankaliu Glyoxylsäure und Kochen des Produktes mit Baryt (BÖTTINGER, *B.* 14, 729). CHO $+ HCN + 2H_2O = C_3H_4O_5 + NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt in einer au Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,925) und nach und nach 20 g Nitroweinsäure hinzu, die erst aus Wasser bei 0° und dann aus umkrystallisirt worden ist. Nach beendeter Gasentwicklung presst man die Krystalle ab, l

mpft bei 100°, behandelt mit Aether und krystallisirt aus Wasser um (DEMOLE,

e Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 145° TRIEW), 150—151° (DEMOLE). Schmilzt unter Entwicklung von CO_2 und ykolid bei 155° (GRUBER), bei 182° (CONRAD, BISCHOFF), 183° (BÖTTINGER). + $C_2H_4O_3$ + H_2O. — Das saure Ammoniaksalz spaltet sich beim Erensäure, Wasser und Glykolsäureamid (DESSAIGNES).

TRIEW. — $(NH_4)_2.C_3H_2O_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Zersetzt - $K_2.C_3H_2O_5$ + H_2O. Nadeln. Wird durch Alkohol in Blättchen gefällt. — ystallinisches Pulver. — $Ba.C_3H_2O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, geht n über. Löslich in sehr viel kochendem Wasser. Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ und BER). — Cd.A (GRUBER). — Das Bleisalz ist ein in Wasser unlöslicher kryserschlag. — $Pb_3(C_3HO_5)_2$ + $2H_2O$ (GRUBER). — $Ag_2.C_3H_2O_5$. Krystallinischer eufserst wenig löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich oberhalb 100°.

ninsäure $C_3H_5NO_4 = CH(OH)\langle{}^{CO.NH_2}_{CO.OH}$. *Bildung.* Dialursaures Natron hln. Wasser gelöst) zersetzt sich bei 20stündigem Kochen in CO_2, NH_3 nsaures Natron (MENSCHUTKIN, Ж. 8, 177; A. 182, 82). Die (bis auf 4 Thle.) Lösung wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die austronaminsäure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Grofse Nadeln oder Pris- und zersetzt sich bei 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in chwer in Aether. Wird von salpetriger Säure glatt gespalten in CO_2 und Ebenso wirkt kochende Barytlösung, wobei vielleicht zunächst Tartronsäure ist ohne Wirkung.

+ H_2O. — $Ba.(C_3H_4NO_4)_2$ + H_2O Undeutliche Prismen, in Wasser sehr Die Lösung zersetzt sich bei 100°. — $Pb(C_3H_4NO_4)_2$ + $^1/_2H_2O$ (charakteristisch). em Wasser leicht löslich. — $Ag.C_3H_4NO_4$ Nadeln oder kleine Prismen. Schwer Wasser.

ure. Beim Kochen von Glykose mit Kali und Kupferoxydhydrat oder entsteht offenbar Tartronsäure (CLAUS). REICHARDT, welcher diese t ausführte (A. 127, 300), nannte die Säure Gummisäure und gab ihr I_3O_5. Eingehender wurde die Säure von FELSKO untersucht (A. 149, 356). von der Gummisäure angeben passt auf Tartronsäure. Nach FELSKO ist e dreibasisch, es sind aber die Formeln der Salze (inclusive des Krystalls den Metallbestimmungen abgeleitet. Direkte Wasserbestimmungen sind Es ist daher wohl anzunehmen, dass FELSKO's Salze nur unreine Tar-

LSKO. — $(NH_4)_3.C_3H_3O_6^1/_2$ + $2H_2O$. Beim Neutralisiren der Säure mit Am- — $(NH_4)_2.C_3H_6O_6^1/_2$ + $2^1/_2H_2O$. — $Li_3.C_3H_3O_5$ + $2^1/_2H_2O$. — $Na_3.C_3H_3O_6^1/_2$ Neutralisiren der Säure mit Soda bereitet; — $Na_2.C_3H_4O_4^1/_2$. — $K_3.C_3H_3O_6^1/_2$ + $.C_3H_3O_5$ + $2^1/_2H_2O$; — $K.Na.C_3H_4O_4^1/_2$. — $Ca_3(C_3H_3O_5)_2$. Fällt beim Verralen Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ nieder. Löslich in Essigsäure. — $Ca.C_3H_4O_6^1/_2$ ARDT). — $Sr.C_3H_4O_6^1/_2$ + $^1/_2H_2O$. — $Ba_3(C_3H_3O_5)_2$ + $6H_2O$; — $Ba.C_3H_4O_6^1/_2$ $Zn_3(C_3H_3O_5)_2$. — $Cd_3(C_3H_3O_5)_2$ + $2H_2O$. — $Hg.C_3H_4O_6^1/_2$ + $3H_2O$. — $Sn_3(C_3H_3O_5)_2$. + $5H_2O$. — $Ur.C_3H_4O_6^1/_2$ + $3H_2O$. — $Ni.C_3H_4O_6^1/_2$ + H_2O. — $Co_3(C_3H_3O_5)_2$ $(C_3H_3O_5)_2$ + $5H_2O$. Flockiger, grüner Niederschlag. — $Ag_3.C_3H_3O_5$ + $2^1/_2H_2O$; + $2H_2O$.

I_6O_5.

ure $\begin{matrix}CH(OH).CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, s an Basen gebunden, so namentlich im Safte der nicht ganz reifen Vogeletwas Citronen- und Weinsäure LIEBIG), in den Aepfeln, Kirschen, Ber- Stengeln von Rheumarten; an Kalk gebunden: in den Beeren von Rhus REINSCH, Z. 1866, 221), im Hauslauch (Sempervivum tectorum), in den

Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure , 348). Aus Weinsäure und HJ (DESSAIGNES, A. 117, 134). — *Darstel-* gelbeeren. Der ausgepresste, aufgekochte und filtrirte Saft nicht ganz reifer fe Vogelbeeren enthalten gar keine Aepfelsäure), wird einige Stunden lang mit dination nicht ganz hinreichenden Menge Kalkmilch gekocht, der Niederschlag dann in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 10 Thle. Wasser

eingetragen. Beim Erkalten krystallisirt Calcium-Monotartrat, das man aus Wasser umkrystallisirt. Man fällt es hierauf mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff (LIEBIG, *A.* 38, 259). — Sehr geeignet zur Darstellung von Aepfelsäure sind die Beeren des Sauerdorns (Berberis vulgaris). Sie sind frei von Wein- und Citronensäure und halten 1,5% Aepfelsäure (LENSSEN, *B.* 3, 966); GRAEGER, (*J.* 1872, 796) fand sogar 5,92% Aepfelsäure. — RIECKHER empfiehlt, die Fruchtzapfen des Gerbersumachs (Rhus coriaria) mit Wasser auszuziehen und direkt mit Bleizucker zu fällen (*Z.* 1866, 221).

Krystallisirt schwer in büschelförmig vereinigten Nadeln. Spec. Gew. = 1,559 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, in verdünnten Lösungen nach links. Die Salze drehen nach rechts und links. Für freie Aepfelsäure ist $[\alpha]_D = 5,891 - 0,0896 q$ und für das Natriumsalz $Na_2C_4H_4O_5[\alpha]_D = 15,202 - 0,3322.q + 0,000\,8184.q^2$, wo q = die in 100 Thln. wässriger Lösung enthaltene Menge Substanz bedeutet (G. SCHNEIDER, *B.* 13, 620). Danach würde die wasserfreie Aepfelsäure rechtsdrehend sein. [BREMER, (*Bl.* 25, 6) beobachtete $[\alpha]_D = -3,3°$ für die Säure aus Vogelbeersaft und $= +3,2°$ für die Aepfelsäure aus (gewöhnlicher) Rechtsweinsäure]. — Aepfelsäure schmilzt bei 100° und verliert bei 140° bereits Wasser. Längere Zeit auf 120—130° gehalten, geht sie in Fumarsäure über (LIEBIG). Bei 175—180° destillirt Maleïnsäure über, während etwas Fumarsäure im Rückstande bleibt. Bei raschem Erhitzen auf 200° destillirt wesentlich Maleïnsäureanhydrid über (PELOUZE). Beim Kochen von Aepfelsäure mit wässriger Schwefelsäure bei 135° tritt Zersetzung in Aldehyd, CO und CO_2 ein (WEITH, *B.* 10, 1744). $C_4H_6O_5 = C_2H_4O + CO + CO_2 + H_2O$. Dasselbe erfolgt bei der Elektrolyse von Aepfelsäure oder äpfelsauren Alkalien (BOURGOIN, *Bl.* 9, 427). — Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen von Schwefelsäure auf 160° bildet sich Fumarsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 351); beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 auf 3 Thle. H_2O) bilden sich Fumarsäure, Ameisensäure, Aldehyd und CO_2 (ERLENMEYER). Wird von Kaliumdichromat zu Malonsäure oxydirt (DESSAIGNES, *A.* 107, 251). Beim Kochen mit Braunstein und Wasser entweicht Aldehyd (LIEBIG, *A.* 113, 14). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. — Jodwasserstoff reducirt zu Bernsteinsäure (SCHMITT, *A.* 114, 106). Dieselbe Reduktion erfolgt bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk mit faulem Käse (DESSAIGNES, *A.* 70, 102; *J.* 1850, 376) oder mit Bierhefe (LIEBIG, *A.* 70, 104). — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des äpfelsauren Kalkes werden (auf 2 Mol.) Bernsteinsäure, (1 Mol.) Essigsäure und CO_2 erhalten, oder 1 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Propionsäure und 4 Mol. CO_2 oder Buttersäure, CO_2 und Wasserstoff (FITZ, *B.* 11, 1896; 12, 481). — Bei langem Kochen mit starker Salzsäure geht Aepfelsäure in Fumarsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463). Mit HBr verbindet sich Aepfelsäure zu Brombernsteinsäure (KEKULÉ, *A.* 130, 21). — PCl_5 erzeugt Fumarsäurechlorid (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 24). — Natrium in eine alkoholische Lösung von Aepfelsäure eingetragen erzeugt Hydroäpfelsäure $C_4H_8O_5$ (?) (KÄMMERER, *Z.* 1866, 712).

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 20° (gegen Wasser von 4°) von

Aepfelsäure		Aepfelsaurem Natrium	
Thle. Aepfelsäure in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.	Thle. $Na_2C_4H_4O_5$ in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.
70,125	1,3448	65,526	1,5367
59,987	1,2854	55,262	1,4209
46,467	1,2239	46,840	1,3473
36,660	1,1705	33,913	1,2449
29,062	1,1269	25,269	1,1775
16,649	1,0676	16,885	1,1143
8,402	1,0344	5,267	1,0334

(G. SCHNEIDER, *B.* 13. 620).

Reaktionen der Aepfelsäure. Freie Aepfelsäure giebt mit Bleizucker einen voluminösen Niederschlag, der in kochendem Wasser harzartig zusammenschmilzt und sich dabei etwas löst. — Eine concentrirte Lösung von äpfelsaurem Alkali giebt beim Kochen mit Chlorcalcium einen Niederschlag von Calciummalat. Bei Gegenwart von Salmiak entsteht der Niederschlag nicht, wohl aber auf Zusatz von 1—2 Mol. Alkohol..

Aepfelsäure verhindert die Fällung der schweren Metalloxyde durch Alkalien. Es entstehen nämlich lösliche Doppelsalze, in welchen das Alkali in's Carboxyl, das schwere Metall aber in das Hydroxyl eintritt (CORAY, WISLICENUS, *B.* 9, 342). 1 Mol. Aepfelsäure vermag ½ Atom Kupfer in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* 189, 27). JUETTE, (*Fr.* 7, 4..) hat hierauf eine volumetrische Bestimmung der Aepfelsäure (und Weinsäure) mit Eisenoxydlösung und Ammoniak gegründet.

nnung der Aepfelsäure von Oxal-, Wein- und Citronensäure soll man nach 'r. 14, 373) das Gemenge der Bleisalze mit verdünnter Essigsäure bei 50—70° obei nur Bleimalat in Lösung geht. — BARFOED, (*Fr.* 7, 403) räth, die con- ung der neutralen Ammoniaksalze mit 7—8 Vol. Alkohol (97 %) zu ver- urch blos äpfelsaures Ammoniak gelöst bleibt.

aure Salze: LIEBIG, *A.* 5, 141; 26, 135; HAGEN, *A.* 38, 257. — Die Salze —300° in fumarsaure Salze über. Die sauren Salze krystallisiren leichter und eniger löslich.

$_4O_5$. Rhombische Säulen. (Krystallisation des Salzes: PASTEUR, *J.* 1853, 411; 00 Thle. Wasser von 15,7° lösen 32,15 Thle. Salz (PASTEUR, *A.* 82, 331). Un- ohol. — Verhalten in der Hitze s. S. 509. Das Salz der Rechtsäpfelsäure dreht s der Linksäpfelsäure = — 6,2°. (s. S. 614.) Sättigt man (natürliches) Calcium- mmoniak und fällt den Kalk genau mit Oxalsäure aus, so erhält man ein Ammonium- gleichen Drehungsvermögen = — 6,2° (BREMER, *B.* 13, 352; vergl. *Bl.* 25,6). ıalat verbindet sich mit Ammoniumbitartrat (PASTEUR). — $Mg.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. 00° $4H_2O$ (LIEBIG, *A.* 5, 148). Wird aus der concentrirten Lösung durch absoluten rfrei niedergeschlagen (H.). — $Ca.C_4H_4O_5$. Fällt beim Kochen einer mit Kalk neu- felsäurelösung als ein körniges Pulver nieder. Fast unlöslich in kaltem und heifsem der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des neutralen Ammoniaksalzes krystallisirt $2\frac{1}{2}H_2O$. — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$. Rhombische Oktaëder. Wird durch Lösen des es in verdünnter Salpetersäure erhalten (H.). — $Sr.C_4H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen $_4H_4O_5 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Schuppen. Fällt beim Kochen der Lösung der. — $Zn.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HANDL, *J.* 1859, 289; — $+ 2H_2O$. Krystalle, löslich in 23 Thln. kalten Wassers (BRACONNOT); — $+ 5H_2O$ (bei 100°). Entsteht bei anhaltendem Kochen von Aepfelsäure mit über- ıkcarbonat. Gallerte, wird bei langem Kochen pulvrig (H.). — Aepfelsaures t zerfliefslich (KUHLMANN, *A.* 126, 77). — $Pb.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Flockiger, bald werdender Niederschlag. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in 'asser und daraus in Nadeln krystallisirend. — Aus einer ammoniakalischen Aepfelsäure fällt Bleizucker ein Salz $Pb_2.C_4H_4O_6$ (PASTEUR), das in kochendem hmilzt. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem Salz $Pb_3(C_4H_4O_5)_2 + PbO + 2H_2O$, ıen von Bleiessig mit äpfelsaurem Ammoniak als ein amorpher Niederschlag aus- . 127, 177). Ist bei 150° wasserfrei. — Aepfelsaures Mangan bildet quad- iden (HANDL). — $Cu.C_4H_4O_5 + H_2O$. Amorph, dunkelgrün, in Wasser leicht löslich — $Cu.(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle (H.); — $Cu_3(C_4H_3O_5)_2 + 7H_2O$. *Bildung.* von Kupfercarbonat mit überschüssiger Aepfelsäure fällt ein Salz mit $5H_2O$ als grünes Wird aber die Lösung bei höchstens 40° verdunstet, so krystallisirt das Salz mit . — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Körniges Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser unter ..

ster $(CH_3)_2.C_4H_4O_5$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Methyläpfelsäure)., beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Aepfelsäure in Holz- DESIR, *A.* 80, 302). Man sättigt mit Potasche und schüttelt mit Aether sig, nicht flüchtig. — Methyläpfelsaures Calcium ist in Weingeist

ures Aethyl und Aethyläpfelsäure. Bildung und Verhalten wie bei den n Methylverbindungen (DEMONDESIR). — Der Diäthylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_5$ s- 131° (bei 15 mm), — der Triäthylester $(C_2H_5)_3.C_4H_3O_5$ bei 118—120° (ANDREONI, *B.* 13, 1394).

äpfelsäure $C_5H_{11}.H.C_4H_4O_5$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Aepfelsäure und ol werden längere Zeit auf 120° erhitzt (BREUNLIN, *A.* 91, 323). — Weich, cht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

$_{11}.C_4H_4O_5$. Nadeln. — $Ca(C_9H_{15}O_5)_2 + H_2O$. Blättrige Krystalle. Schmilzt bei ıp. — $Ba(C_9H_{15}O_5)_2$ (?). — Das Bleisalz ist unlöslich und schmilzt unter heifsem

saurer Aepfelsäureester $(C_2H_5)_2.C_4H_3(NO_2)O_5$. *Bildung.* Aepfelsäureester n Gemische von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure gelöst ung mit Wasser gefällt (HENRY, *B.* 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = °.

urer Aepfelsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = (C_2H_5)_2.C_4H_3(C_2H_3O_2)O_4$. *Bil-* Aepfelsäureester und Chloracetyl (WISLICENUS, *A.* 129, 181). — Flüssig. Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 265,7° bei 729 mm (cor.). Zerfällt mit Kali in Essigsäure, Aepfelsäure und Alkohol.

Aepfelsäurechloralid $C_6H_5Cl_3O_5 = (CO_2H).CH_2.CH.O$ ⟩ $CH.CCl_3$ / $CO.O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloral mit Aepfelsäure auf 120—130° (WALLACH, *A.* 193, 42). — Große Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von heifsem Wasser in seine Componenten zerlegt. Ebenso — und schon in der Kälte — durch $CaCO_3$, $BaCO_3$.

Chlorid des Aepfelsäurechloralids $C_6H_4Cl_3O_4.Cl$. *Bildung.* Aus Aepfelsäurechloralid und PCl_5. — Oel, siedet über 200° unter theilweiser Zersetzung. Regenerirt mit Wasser heftig Aepfelsäurechloralid. Mit Alkoholen entstehen Ester des Chloralids.

Methylester d. Aepfelsäurechloralids $C_7H_7Cl_3O_5 = (CH_3.CO_2).CH_2.CH.O$ ⟩ $CH.CCl_3$ / CO_2. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist. — Nadeln. Schmelzp.: 85°.

Aethylester $C_8H_9Cl_3O_5$. Schuppen. Schmelzp.: 45—46°.

Aepfelsäureamid $C_4H_4O_3(NH_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von Aepfelsäureester mit trocknem Ammoniakgas entsteht nach 24 Stunden Malaminsäureester $C_4H_4O_3(NH_2)OC_2H_5$ als eine strahlich krystallinische Masse. Löst man denselben in Alkohol und leitet NH_3 ein, so entsteht Malamid. Leichter erhält man Letzteres durch Einleiten von NH_3 in ein Gemenge von Aepfelsäureester und absolutem Alkohol und Stehenlassen in der Kälte. Malamid krystallisirt aus Wasser in rektangulären Prismen (PASTEUR, *J.* 1853, 411).

Inaktive Aepfelsäure. *Vorkommen.* An Kalk gebunden (GAROT, *A. J.* 1853, 4...) in den Blättern der gemeinen Esche (Fraxinus excelsior) (GINTL, *J.* 1868, 800). — *Bildung.* 1. Aus inaktiver Asparaginsäure (S. 491) und salpetriger Säure (PASTEUR); aus Brombernsteinsäure und Silberoxyd (KEKULÉ, *A.* 117, 126; 130, 24); beim Behandeln von β-Dichlorpropionsäureester mit (2 Mol.) Cyankalium und Kochen des Produktes mit Kali (WICHELHAUS, TANATAR, *A.* 174, 368); — beim Kochen von β-dibrompropionsaurem Kalium mit 2 Mol. KCN (dabei entsteht zugleich Maleïnsäure) (TANATAR, *B.* 13, 160). — Die inaktive Aepfelsäure krystallisirt leichter als die aktive, ist nicht zerfliefslich und in Wasser weniger löslich. Schmelzp: 112—115° (KEKULÉ), 133° (PASTEUR). — Die Salze haben die gleiche Zusammensetzung und verhalten sich übereinstimmend; das Bleisalz schmilzt ebenfalls unter Wasser. Verschiedenheiten zeigen sich nur in der Krystallform (PASTEUR, *A.* ... 330 und *J.* 1853, 410).

$NH_4.C_4H_5O_5$. Krystallisirt, wasserfrei, in denselben Formen wie das Salz der aktiven Säure, zeigt aber keine hemiëdrischen Flächen wie Letzteres. Aufserdem krystallisirt es mit $1H_2O$ in monoklinen Krystallen. — Das saure Calciumsalz krystallisirt in derselben Form wie jenes der aktiven Säure, aber ohne hemiëdrische Flächen.

Die Aepfelsäure aus β-Dibrompropionsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 100° und entwickelt bei 160° Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Calcium- und Baryumsalz sind krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz schmilzt nicht unter Wasser und löst sich nicht in überschüssigem Bleizucker (TANATAR).

2. Aus Fumarsäure. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Fumarsäure mit 4 Thln. Aetznatron und 40 Thln. Wasser 100 Stunden lang auf 100° (LOYDL, *A.* 192, 80). Fumarsäure wird mit viel Wasser auf 150° erhitzt (JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 147). — Harte Krystallkrusten. Optisch-inaktiv. Weniger zerfliefslich als die natürliche Säure. Schmelzp.: 132—136°. Zerfällt bei 200° in Wasser und Fumarsäure, ohne Maleïnsäure zu bilden.

$Ca.C_4H_4O_5$. Wird zuweilen mit $1H_2O$ krystallisirt erhalten. Merklich löslich in kaltem und heifsem Wasser. — Die Lösung des Calciumsalzes in verd. Salpetersäure giebt nur ... Syrup. Nur durch Zusatz freier Aepfelsäure zum neutralen Calciumsalz lässt sich ein saures Calciumsalz $Ca.C_4H_4O_5 + C_4H_6O_5 + H_2O$ gewinnen. — $Pb.C_4H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulvriger, amorpher Niederschlag, kaum löslich in Wasser; backt beim Kochen zusammen. — $Ag_2.C_4H_4O_5 + ...$ Amorpher Niederschlag. In heifsem Wasser kaum löslich.

Wahrscheinlich entsteht dieselbe inaktive Aepfelsäure beim Zerlegen von Chloräthantricarbonsäureäthylester mit Kalilauge (BISCHOFF, *B.* 13, 2163). $CH_2(CO_2.C_2H_5).CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 5KHO = K_2.C_4H_4O_5 + KCl + 3C_2H_5.OH + K_2CO_3$.

3. Aus Traubensäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von Traubensäure mit ... wird inaktive Aepfelsäure erhalten (BREMER, *Bl.* 25, 6). Duch Krystallisation des Cinchoninsalzes gelingt es die inaktive Aepfelsäure in Rechts- und Linksäpfelsäure zu spalten (BREMER, *B.* 13, 352).

Monobromäpfelsäure $C_4H_5BrO_5$. *Bildung.* Beim Kochen von dibrombernsteinsaurem Natrium entsteht saures bromäpfelsaures Natrium (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, ...

$Br_2O_4 + H_2O = Na.C_4H_4BrO_5 + NaBr$. Dieses Salz krystallisirt in Warzen oder öst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Kalkert es traubensaures Calcium. $Na.C_4H_4BrO_5 + CaO = Ca.C_4H_4O_6 + NaBr$. nalgam führt das Salz in Bernsteinsäure über, indem vielleicht zunächst Brome entsteht. $Na.C_4H_4BrO_5 + NaOH = Na_2.C_4HBrO_4 + 2H_2O$.

I_2BrO_5. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des sauren es mit Bleizucker. Kann aus heifser Bleizckerlösung umkrystallisirt werden.

ipfelsäure $C_4H_6SO_4$. *Bildung.* Aus Brombernsteinsäure und (2. Mol.) KHS, concentrirter Lösung, bei 110° (CARIUS, *A.* 129, 6). — Undeutlich-krystallinische erfliefslich. Bräunt sich bei 100°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu teinsäure oxydirt.

I_4SO_4 (bei 80°). Flockiger Niederschlag. — Das Bleisalz wird aus neutralen Lösungen löst sich in Essigsäure. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Voluminöser g. Schwärzt sich leicht.

pfelsäure $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bromisobernsteinsäure wird mit Silberde erwärmt (SCHMÖGER, *J. pr.* [2] 14, 81; 19, 168). (FITTIG, Org. Chem. S. 233). — Monokline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. ei ungefähr 100° unter Zersetzung und zerfällt bei 160° in CO_2 und gewöhnhsäure.

I_4O_5. Amorph, schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln.

yltartronsäure $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen echenden Aminsäure $CH_3.C(OH)(CO.NH_2)(CO_2H)$ mit Barythydrat (BÖTTINGER,). Müsste mit Isoäpfelsäure identisch sein.

boëdrische Krystalle. Schmilzt unter starker Entwickelung von CO_2 bei 178°. im Kochen mit conc. Salzsäure in CO_2 und Gährungsmilchsäure. Die Salze en Metalle sind schwer löslich in Wasser.

$I_4O_5 + H_2O$ (bei 130°). Schweres Krystallpulver. Fällt erst beim Kochen des alzes mit Baryumacetat aus. — $Zn\bar{A} + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Ag_2.A + H_2O$. ver.

säure (Oxyäthylsuccinaminsäure) $C_4H_7NO_4 = CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$. Beim Uebergiefsen von kaltgehaltenem Cyankalium mit Brenztraubensäure gen des gebildeten Produktes mit conc. Salzsäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 88). $O_2H + CNH = CH_3.C(OH)CN(CO_2H)$ und $CH_3.C(OH)(CN)(CO_2H) + H_2O =$ — Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen.

. — $Zn(C_4H_6NO_4)_2 + xH_2O$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich

kolsäure $O\langle{CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$. Zweibasisch-zweiatomige Säure — s. S. 419.

alsäure. *Bildung.* Das Silbersalz hatte sich aus dem Silberbade, bei einem hen, niedergeschlagen. Diesem Silberbade waren Bernsteinsäure, Weinsäure, ure und Milchzucker zugesetzt worden. Konnte nicht künstlich dargestellt d war daher wahrscheinlich schon in der käuflichen Citronensäure enthalten R, *A.* 139, 257). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149°. Zerfällt bei 160° und Pyroisomalsäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nicht zerfliefslich. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) ist bei 150° ohne Wirkung. PCl_5 erzeugt d der Isofumarsäure.

$_4H_4O_5 + 2H_2O$. Strahlige Krystallmasse. Schmilzt bei 100°. $K_2.C_4H_4O_5 + H_2O$. $O_5 + H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit Kalk als amorpher, bei längerem it Wasser in Täfelchen krystallisirender, Niederschlag erhalten. Unlöslich in kaltem dem Wasser. — $Pb.C_4H_4O_5$. Durchaus amorpher Niederschlag, völlig unlöslich in Essigsäure. — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Warzenförmige Krusten.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_5$ (?) wird aus dem Silbersalz und Jodäthyl als ein nicht destillirbares Oel erhalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° geht er lisomalsäure über, eine sehr zähe Masse.

marsäure $C_4H_4O_4$. *Bildung.* Aus Isomalsäure und PCl_5 entsteht das Chlorid , das man mit Wasser zerlegt. — Warzenförmige Krystallbündel. Die neutrale r Säure giebt mit Baryt- und Bleisalzen amorphe Niederschläge. Silbernitrat nicht gefällt, aber sehr leicht reducirt. — $Pb.C_4H_2O_4$. —

somalsäure $C_6H_8O_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Isomalsäure geht Pyroanhydrid über. $2C_4H_6O_5 = C_6H_8O_5 + CO_2 + CO + 2H_2O$. — Die freie Säure

verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Sie giebt beim Neutralisiren mit Kalk ein fast unlösliches, krystallinisches Kalksalz. Das Baryumsalz ist amorph und sehr schwer löslich. Das Silbersalz fällt kleisterähnlich aus und zersetzt sich beim Kochen, unter Reduktion. — $Pb.C_6H_6O_5$. Voluminöser Niederschlag, der bei längerem Erwärmen körnig-krystallinisch wird.

5. **Acetoxylglykolsäure** $CH_2(OH).CO.CH(OH).CO_2H$. *Bildung*. Der Triäthylester $(C_2H_5)_3.C_4H_3O_5$ entsteht beim Behandeln einer Lösung von Aethylglykolsäureester in Benzol mit Natrium (CONRAD, *B.* 11, 58, vrgl. GEUTHER, WACKENRODER, *J.* 1867, 454). $2CH_2(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5 = CH_2(OC_2H_5).CO.CH.(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_6O$. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine Natriumverbindung, welche man mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge (50 procentiger) Essigsäure zerlegt.

Der **Triäthylester** $(C_2H_5)_3.C_4H_3O_5$ ist flüssig. Siedep.: 245°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Löst Natrium, giebt ein in Wasser unlösliches Baryumsalz und zersetzt sich beim Kochen mit Säuren unter Entwickelung von Kohlensäure. Alkalien spalten in Alkohol und (2 Mol.) äthylglykolsaures Salz.

3. Säuren $C_5H_8O_5$.

1. **Itamalsäure** $CH_2(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung*. Beim Kochen von Itachlorbrenzweinsäure mit Wasser oder Alkalien (SWARTS, *Z.* 1867, 648); ebenso aus Itabrombrenzweinsäure (FITTIG, *A.* 188, 76). — *Darstellung*. Man kocht Itachlor- (oder -brom) brenzweinsäure mit überschüssigem Calciumcarbonat, neutralisirt mit Kalkmilch, kocht auf, filtrirt, verdampft und fällt mit Alkohol itamalsaures Calcium (S.). Kocht man Itabrombrenzweinsäure mit Kalk, so krystallisirt beim Verdunsten zunächst itakonsaures Calcium. Das Filtrat davon giebt mit Alkohol einen Niederschlag von itamalsaurem Calcium (F.).

Zerfließliche, lange Nadeln. Schmelzp.: 64° (F.) Löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Wasser und Itakonsäure, resp. Citrakonsäureanhydrid. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure wird Itabrombrenzweinsäure gebildet. Die Salze bleiben, beim Verdunsten in gelinder Wärme, syrupförmig zurück. Durch Kochen mit Wasser gehen sie in krystallinische Pulver über. — $NH_4.C_5H_7O_5 + C_5H_8O_5$. Hexagonale Tafeln. — $Na_2.C_5H_6O_5$. — $Ca.C_5H_6O_5 + H_2O$ und $+ 3H_2O$. — $Pb.C_5H_6O_5$. Käsiger, wasserhaltiger Niederschlag. Aus kochenden Lösungen fällt das Salz wasserfrei aus. — $Cu.C_5H_6O_5$. — $2Cu.C_5H_6O_5 + CuO$. — $Ag_2.C_5H_6O_5 + H_2O$. Ist kalt gefällt gallertartig. Aus kochenden Flüssigkeiten fällt das Salz wasserfrei und krystallinisch aus.

Aethylester. Flüssig, nicht unzersetzt flüchtig.

Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung*. Beim Einleiten von Chlor in eine mit Soda übersättigte Lösung von Itakonsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 7, 158; vrgl. WILM, *A.* 141, 28); beim Verdunsten über Schwefelsäure einer mit Chlor gesättigten, wässrigen Lösung von Itakonsäure (SWARTS, *J.* 1873, 583). Die nach MORAWSKI dargestellte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

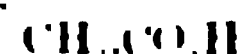
Kleine Krystalle. Schmelzp.: 150° (S.) Sehr leicht löslich in Wasser. Die conc. Lösung giebt mit Baryumacetat keinen Niederschlag (Unterschied von Chlorcitramalsäure). Die Salze sind äußerst unbeständig und zersetzen sich schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur. — Das Calciumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chlorcalcium und parakonsaures Calcium $Ca(C_5H_5O_4)_2$, welches beim Kochen mit Aetzkalk in itaweinsaures Calcium $Ca.C_5H_6O_6$ übergeht. Wird Chloritamalsäure mit überschüssigem Baryt gekocht, so entsteht Oxyitakonsäure $C_5H_6O_5$ (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 430).

2. **Citramalsäure** $CH_3.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. *Bildung*. Beim Behandeln einer wässrigen, 10procentigen Lösung von Chlorcitramalsäure mit Zink, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. Man neutralisirt mit Ammoniak, verdünnt stark und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag von citramalsaurem Blei wird mit H_2S zerlegt (CARIUS, *A.* 1[illegible] 160; MORAWSKI, *J.* 1878, 721). — Große Krystalle; Schmelzp.: 119° (M.). Zerfällt bei 1[illegible] in Wasser und Citrakonsäure. — Die neutralen Salze krystallisiren leicht, die sauren Salze sind meist amorph. — $K_2.C_5H_6O_5$ (bei 100°). Rhombische Tafeln. Enthält Krystallwasser (C.). — $Mg.C_5H_6O_5$ (M.). — $Ca.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und $CaCl_2$ als flockiger Niederschlag aus. Beim Erhitzen verdünnter Lösungen beider Körper scheiden sich schwerlösliche Schuppen $Ca.C_5H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ab; — $Ca(C_5H_7O_5)_2 +$ $5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (M.). — $Ba.C_5H_6O_5$. Sprödes Gummi; wird erst bei 200° wasserfrei; — $Ba.(C_5H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche Krusten (M). — $Zn.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Verliert alles Wasser erst bei 200° (M.). — $Pb.C_5H_6O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krusten. — $Pb.C_5H_6O_5.PbO + 3H_2O$. Wird aus citramalsaurem Ammoniak durch Bleiessig als flockiger

allinisch werdender Niederschlag gefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Sehr beständige, mikros-adeln. Verpufft beim Erhitzen (M.).

rcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von unterchloriger citrakonsaure Salze (CARIUS, *A.* 126, 204). Beim Erwärmen einer wässrigen n Citradichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$ (GOTTLIEB, *A.* 160, 101; vrgl. *J.* 1873, 582) oder von Mesadichlorbrenzweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11. *arstellung.* Man leitet Chlor in eine mäſsig verdünnte Lösung von citrakonsaurem is eine Trübung eintritt. Man fällt mit Baryumacetat, wäscht den Niederschlag Wasser, übergieſst ihn mit conc. Salzsäure und verdunstet im Wasserbade zur Der Rückstand wird mit Aether extrahirt. Oder: Man trocknet und pulvert das , übergieſst es mit 90procentigem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein. Das $BaCl_2$ irt und das Filtrat in mäſsiger Wärme eingedampft (GOTTLIEB).
bische Krystalle. Schmelzp.: 100°, erstarrt glasig. — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 110—120° in Citraweinsäure $C_5H_8O_6$ über. Daneben tritt Spaltung d Aceton ein. $C_5H_7ClO_5 = 2CO_2 + C_3H_6O + HCl$. Chlorcitramalsaures Baryum Kochen mit Wasser citraweinsaures Baryum und $BaCl_2$, neben CO_2 und Aceton. n Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, so entsteht citraweinsaures trakonsaures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68).
: GOTTLIEB. — $Ba.C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Tafeln. Sehr h in kaltem Wasser, leichter in heiſsem, aber nicht ohne Zersetzung. Verliert über re oder bei 30—40° $2H_2O$. — $Pb.C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$. Scheidet sich aus verdünnten der Säure oder des Kaliumsalzes und Bleizucker in nadelförmigen oder schuppigen aus. Verliert leicht $2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_5ClO_5$. Kleine Krystalle; scheidet schon bei ärme Chlorsilber ab.

ochloroxycitrakonsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Oxycitrakonsäure verbindet mit rauchender Salzsäure bei 110—120° (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 443). Rhom-ln oder Blättchen. Krystallisirt besonders schön aus rauchender Salzsäure. In icht löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—162°. Zerfällt in höherer r, zum gröſsten Theile, in HCl, CO, CO_2 und Propionsäure. $C_5H_7ClO_5 = + CO_2 + C_3H_6O_2$. Wird durch Natriumamalgam in Citramalsäure umge-
Die Salze sind äuſserst unbeständig, da die Säure durch Basen leicht in ihre ten HCl und Oxycitrakonsäure gespalten wird. Eine mit Baryt über-Lösung von Hydrochloroxycitrakonsäure scheidet, schon beim Stehen in der stalle von oxycitrakonsaurem Baryum aus. Rasch erfolgt dies beim Kochen. n jedoch eine neutrale Lösung des Baryumsalzes mit Wasser, so wird, neben oxycitrakonsaurem Salz, auch Baryumcarbonat gebildet.



renzweinsäure, *α*-Methyloxybernsteinsäure $CH_3.C(OH).CO_2H$. *Bildung* ester wird 3 Tage lang mit dem halben Gewichte wasserfreier Blausäure auf t und der Rückstand mit Salzsäure behandelt. Aether zieht dann Oxybrenz-e aus. I. $CH_3.CO.CO_2.C_2H_5 + HCN = CH_3.C(OH)(CN).CO_2.C_2H_5$; II. $CH_3.CO_2.C_2H_5 + 3H_2O + HCl = C_5H_8O_5 + C_2H_5(OH) + NH_4Cl$ (DEMARÇAY, *Bl.* 27, 18, *Soc.* 37, 61).
; erstarrt, beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, zu feinen Nadeln. : 108° (M.). Sehr zerflieſslich. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. im Erhitzen auf 200° wesentlich in Wasser und Citrakonsäureanhydrid $C_5H_4O_3$. werden Alkohole (Isopropylalkohol?) und Gase (CO, CO_2) gebildet. Liefert en mit Baryt CO_2 und Oxyisobuttersäure (? D.). Nach MORRIS zersetzt sich ale Baryumsalz nicht beim Kochen mit Wasser.
alciumsalz ist äuſserst löslich in Wasser. $BaC_5H_6O_5 + 2H_2O$. Glasige, zer-masse (M.). — Eine neutrale Lösung der Säure wird nicht durch Bleizucker, wohl Bleiessig, völlig ausgefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Voluminöser Niederschlag, löst sich in asser und krystallisirt daraus in Tafeln (M.).

yglutarsäure $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Glutaminsäure nd salpetriger Säure (RITTHAUSEN, *J. pr.* 103, 239). *Darstellung.* Man ver-verdünnte Lösung von salzsaurer Glutaminsäure mit Kaliumnitrit. Die ausgeschiedene ure bringt man durch Einleiten von salpetriger Säure in Lösung. Man verdunstet im und schüttelt mit Aether aus (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 348). Kleine Krystalle. : 72—73°. Geht bei 190° in ein Anhydrid über. Wird von HJ bei 150° zu nzweinsäure reducirt (DITTMAR, *J. pr.* [2] 5, 338).
$H_6O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem . $Ca.C_5H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der

wässrigen Lösung mit Alkohol (R.). — $Zn.C_5H_6O_5 + 3H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen. Sehr schwer löslich in Wasser (R.). — $Ag_2.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Käsiger Niederschlag (R.).

5. **β-Oxyglutarsäure** $CH(OH)\langle^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Es ist gegenwärtig nur das Methoxylderivat $CH(OCH_3)(CH_2.CO_2H)_2$ dieser Säure bekannt. Dasselbe entsteht bei der Oxydation von Diallylcarbinolmethyläther mit $KMnO_4.(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OCH_3 + 100 = (CO_2H.CH_2)_2.CH.OCH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$ (RIABININ, *J. pr.* [2] 23, 274; *Ж.* 11, 398).

Darstellung. Man lässt ein Gemenge von 16 g Diallylcarbinolmethyläther, 134 g $KMnO_4$ und 2680 ccm Wasser 24 Stunden kalt stehen, filtrirt dann, concentrirt das Filtrat und übersättigt es mit H_2SO_4. Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen und hierauf an Kalk gebunden, wobei etwas Calciumoxalat ungelöst zurückbleibt.

Die freie Säure bildet einen Syrup, der nur bei langem Stehen im Exsiccator theilweise erstarrt. — $Ca.C_5H_6O_5$ (bei 100°). — $Ba\bar{A}$. (bei 100°) Kugelförmige Krystallaggregate. — $Ag_2\bar{A}$. Kurze, dünne Prismen.

6. **Oxypyroweinsäure** $CH_2(CO_2H).CH(OH).CH_2.(CO_2H)$. *Bildung.* Dichlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ wird mit Cyankalium und etwas Alkohol 24 Stunden lang auf 100° erhitzt und das Produkt mit Kali gekocht (SIMPSON, *A.* 133, 74). — Krystalle. Schmilzt bei ungefähr 135°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird nicht durch Kalkwasser gefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$, etwas löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°. —

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_6O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 295—300°.

Ist bei der Bildung von SIMPSON's Oxypyroweinsäure und der β-Oxyglutarsäure keine molekulare Umwandlung erfolgt, so müssten beide Säuren identisch sein.

7. **Aethyltartronsäure** $C_2H_5.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Verseifen von Chlorisobrenzweinsäure-Ester $C_5H_5ClO_4(C_2H_5)_2$ mit Barytwasser (CONRAD, *B.* 14, 618). — Krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 98°. Zerfällt bei 180° in CO_2 und α-Oxybuttersäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

8. **Säure** $C_5H_8O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Sulfobrenzweinsäure (S. ...) mit Kali (WIELAND, *A.* 157, 41). — Kleine harte Krystalle, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Das Baryumsalz ist leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_5H_6O_5 + H_2O$. Zersetzt sich bei 100°. — WIELAND hält die Säure für identisch mit SIMPSON's Oxypyroweinsäure. — Vielleicht ist sie Itamaläure.

9. **Säure** $C_5H_8O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromcyanbuttersäure $C_4H_6Br(CN)O_2$ (S. S. 284) mit Kali (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 143). — Flüssig. Die Salze sind amorph.

Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz ist unlöslich. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Flockiger Niederschlag, in Wasser reichlich löslich.

4. Säuren $C_6H_{10}O_5$.

1. **Adipomalsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Bromadipinsäure mit Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *Bl.* 14, 8). — Zähe Masse, wird allmählich krystallinisch.

$Pb.C_6H_8O_5 + 5H_2O$. Niederschlag. Schmilzt unter kochendem Wasser. Krystallisirt aus heifser Bleizuckerlösung in Schuppen. Verliert in gelinder Wärme $2H_2O$.

2. **Paradipimalsäure.** *Bildung.* Hydrakrylsaures Natrium zerfällt bei 250° in Wasser, Natriumakrylat und paradipimalsaures Natrium. $3Na.C_3H_5O_3 = Na.C_3H_3O_2 + Na_2.C_6H_8O_5 + 2H_2O$. Auch beim Behandeln von β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd entsteht etwas Paradipimalsäure (WISLICENUS, *A.* 174, 285). — *Darstellung.* Das auf 250° erhitzte Natriumhydrakrylat wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Vol. absol. Alkohols gefällt. Hierdurch fällt paradipimalsaures Natrium als ein Syrup nieder, während Natriumakrylat in Lösung bleibt. — Syrup, wird im Vacuum steif und gummiartig. Zerfliefst rasch an feuchter Luft. Wird von Jodwasserstoffsäure, im Rohr, zu Paradipinsäure $C_6H_{10}O_4$ reducirt. Paradipimalsaure Salze gehen beim Erhitzen auf 200—250° in Diakrylate $Me'_2.C_6H_6O_4$ über, welche an feuchter Luft begierig Wasser aufnehmen und wieder paradipimalsaure Salze erzeugen.

$Na_2.C_6H_8O_5 + H_2O$ (im Vacuum). Wird aus wässriger Lösung durch Alkohol syrupförmig gefällt. Wird mit absol. Alkohol in Berührung pulvrig. Zerfliefst an feuchter Luft. Giebt mit $BaCl_2$, $MgSO_4$ und den Salzen schwerer Metalle Niederschläge. — $Ba.C_6H_8O_5$. Klebriger Niederschlag, der bald erhärtet. In Wasser völlig unlöslich. — $Pb.C_6H_8O_5$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Cu.C_6H_8O_5 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blaugrün.

adipinsäure $CH_3.C(OH)(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen des Addi-ukte von HCN an Methylacetessigester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Salz-ENIG, *B.* 12, 769). — Die freie Säure geht schon beim Stehen über Schwefel-n Theil, in Anhydrid über. — $Na_2.\bar{A}$. — $Ag_2.\bar{A}$.

ethyloxyglutarsäure $CH_3.C(OH)(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation yldiallylcarbinol mit $KMnO_4$ (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 276; *Ж.* 11, 388). $C_8H_{14}O+O_{10}=$ $-2CO_2+2H_2O$. — *Darstellung.* Man giefst allmählich und unter Abkühlen 1 Thl. Methyl-inol in eine (4procentige) Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$, verdunstet die filtrirte Flüssig-ur Krystallisation und säuert mit H_2SO_4 an. Die freien Säuren werden in Aether ien, der Aether verdunstet und der Rückstand an Bleioxyd gebunden. Hierbei bleiben und eine andere krystallisirte Säure (Bernsteinsäure?) ungelöst, während Methyloxy- in Lösung geht. — Syrup. Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze sind meist

H_8O_5 (bei 110°). Amorph, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}$. Verhält sich ganz wie msalz. — $Cu\bar{A}+Cu(OH)_2+H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des Salzes in kleinen Blättchen ab. — $Ag_2\bar{A}$. Gelblicher Niederschlag, zersetzt sich ils beim Erwärmen mit Wasser, ein Theil des Salzes scheidet sich aber beim Erkalten ch aus.

a $C_7H_{12}O_5$.

butyloxymalonsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Ver-n Isobutylchlormalonsäureester durch Kalilauge. $C_4H_9.CCl(CO_2.C_2H_5)_2+3H_2O$ $C(OH)(CO_2H)_2+2C_2H_6O+HCl$ (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 600; CONRAD, *B.* — Zerfällt bei 180° in CO_2 und α-Isobutylglykolsäure $C_6H_{12}O_3$. — Das Cal-z ist schwer löslich.

erebinsäure — s. S. 506.

a $C_8H_{14}O_5$.

eromalsäure. *Bildung.* Aus Bromkorksäure und Kali (GAL, GAY-LUSSAC, 52). — Amorph. Die Salze krystallisiren schlecht.

utyllaktinsäure $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Oxyiso-re, beim Behandeln von Chlorisobuttersäure mit Alkalien. $2C_4H_7ClO_2+H_2O=$ $+2HCl$ (BALBIANO, *J.* 1878, 704). — Amorph, leimartig. In Wasser leicht löslich, g in Alkohol, unlöslich in Aether.

$C_8H_{12}O_5$. Glasig, zerfliefslich. — $Pb.C_8H_{12}O_5$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag. — ersalz ist ein gelatinöser, weifser Niederschlag.

korksäure. *Bildung.* Durch Erhitzen von Brombuttersäureäthylester mit ielten HELL und MÜHLHÄUSER (*B.* 13, 477) die Ester zweier isomerer (α und β) säuren. Als sie diese Ester durch Erhitzen mit bromhaltiger Bromwasserstoff-eiften und dann das Produkt mit Alkalien behandelten, resultirte eine Oxy-re. Dieselbe bildete eine gelbe honigartige Masse und ging durch Erhitzen mit stoffsäure auf 160° in β-Isokorksäure über.

$H_{12}O_5$. Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.

erpenylsäure — s. S. 506.

XLIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

$C_4H_4O_5$.

naleïnsäure. *Bildung.* Beim Schütteln von brommaleïnsaurem Kalium mit l in der Kälte. $2K_2.C_4HBrO_4+Ag_2O+H_2O=2AgBr+2K_2.C_4H_2O_5$. Man fällt t mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag mit H_2S, verdunstet im Wasserbade den Rückstand mit Aether aus (BOURGOIN, *Bl.* 19, 482). — Lange Nadeln (aus Sehr leicht löslich in Wasser. Das Bleisalz ist amorph und kaum löslich in Wasser.

H_2O_5 Niederschlag, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

2. Säuren $C_5H_6O_5$.

1. **Oxyitakonsäure** $CH(OH):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Akonsäure $C_5H_4O_4$ mit überschüssigem Baryt, neben CO_2, Ameisensäure und Bernsteinsäure (MEILLY, *A.* 171, 166). Der beim Kochen gebildete unlösliche Niederschlag wird filtrirt, einige Male mit Wasser ausgekocht, dann mit verd. Schwefelsäure zerlegt, die Lösung genau mit Baryt neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt die Säure durch Lösen in viel Wasser und Fällen mit Barytwasser. — Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$ zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in $BaCl_2$ und oxyitakonsaures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450).

Oelig. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Baryt in Ameisensäure und Bernsteinsäure.

$Ba.C_5H_4O_5$ (bei 160°). Flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_5$. Flocken.

2. **Oxycitrakonsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, neben Citraweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68); beim Kochen von Citra- oder Mesadichlor- (oder Dibrom-)brenzweinsäure mit Baryt (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 430). — *Darstellung.* Man löst Chlorcitramalsäure in kochendem Wasser und kocht mit Baryt, so lange sich Kohlensäure bildet. Beim Erkalten krystallisirt oxycitrakonsaures Baryum; man zerlegt das Baryumsalz mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus.

Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird bei 120—130° weich, dabei in das Anhydrid der Citraweinsäure übergehend. Mit Wasser auf 110—120° erhitzt, entsteht Citraweinsäure. Wird von Brom oder Natriumamalgam nicht angegriffen. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure. Wird von Jodwasserstoff bei 100—110° zu Citramalsäure reducirt. Oxycitrakonsaures Baryum oder Blei gehen beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in citraweinsaure Salze über, unter gleichzeitiger Bildung von Carbonaten.

$(NH_4)_2.C_5H_4O_5$. Dickflüssig, erstarrt über Schwefelsäure zu Nadeln; — $NH_4.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $K.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $Sr.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. — $Pb.C_5H_4O_5 + 4^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, in kochendem weniger als in kaltem. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, $PbCO_3$ und citraweinsaures Blei bildend. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. — Neutrale Lösungen von Chlorcitramalsäure geben mit Eisenchlorid einen röthlich-braunen Niederschlag, der sich beim Kochen zersetzt unter Bildung von CO_2 und Eisenoxydulsalz.

3. **Oxyparakonsäure.** *Bildung.* Neutrales chloritamalsaures Calcium zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in $CaCl_2$, itaweinsaures und oxyparakonsaures Calcium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und entzieht demselben durch kochendes Wasser das oxyparakonsaure Salz. — Dickflüssig. Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Baryum-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen keine Niederschläge. Das Calciumsalz geht beim Kochen mit Aetzkalk in itaweinsaures Salz über. $Ca(C_5H_5O_5)_2 + Ca(OH)_2 = 2Ca.C_5H_6O_6$. — Einbasische Säure.

$Ca.(C_5H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4. **Acetylmalonsäure** $(C_2H_3O).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Acetylmalonsäure-Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_4O_5$ entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Natriumacetessigester (EHRLICH, *B.* 7, 892). — Der Aethylester ist flüssig. Siedep.: 238—240°. Spec. Gew. = 1,080 bei 23°.

3. Säuren $C_6H_8O_5$.

1. **Oxyhydromukonsäure** *Bildung.* Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ wird beim Behandeln mit Silberoxyd sofort in Oxyhydromukonsäure übergeführt (LIMPRICHT. *A.* 165, 205). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt noch nicht bei 220°. Eine neutrale Lösung der Säure giebt nur mit Blei- oder Silbersalzen eine Fällung.

$Ba.C_6H_6O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol pulvrig gefällt.

2. **Hydrokomensäure** (?). *Bildung.* Aus Komensäure $C_6H_4O_5$ oder Bromkomensäure und Natriumamalgam (KORFF, *A.* 138, 195). — Syrup, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in zerfliefslichen Flocken gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

$Ag_2.C_6H_6O_5$. Amorpher Niederschlag, löslich in Wasser. Beim Erhitzen seiner ammoniakalischen Lösung bildet sich ein Silberspiegel.

…rechrysinsäure, *Bildung.* Bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpeter-… (CAILLOT, *A.* 64, 376). — *Darstellung.* Man vermischt Terpentinöl mit einem großen …uss von Salpetersäure (gleiche Vol. concentrirte Säure und Wasser) und kocht, bis keine …Dämpfe entweichen. Die saure Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, …apft und mit Wasser versetzt, wodurch Harz, Terephtalsäure und Terebenzin-…ausfallen. Die hiervon abgegossene Mutterlauge wird zum Syrup eingedampft, dann mit verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Hierdurch werden Terephtalsäure und …insäure völlig abgeschieden. Die Barytlösung fällt man mit Bleizucker. Der Nieder-…t terechrysinsaures Blei. — Die aus den Lösungen abgeschiedenen Harze geben an Alkohol …insäure ab unter Hinterlassung von Terephtalsäure. — Orangeroth, unkrystallinisch. …n Verhältniss in Wasser, Alkohol, Aether löslich. Nicht flüchtig. Die Salze sind …er orangeroth, in Wasser größtentheils löslich. Der Aethylester ist eine tief …othe, klebrige Flüssigkeit. — $Pb.C_6H_6O_5$. Mikroskopische Krystalle.



…etylbernsteinsäure-Aethylester $C_{10}H_{16}O_5 = \frac{CH_2.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* …Einwirkung von Chloressigester auf Natriumacetessigester. $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5$ …$Cl.CO_2.C_2H_5$ = NaCl + $(C_2H_5)_2.C_6H_6O_5$ (CONRAD, *A.* 188, 218). — Flüssig. …254—256°. Spec. Gew. = 1,079 bei 21°, gegen Wasser von 17,5°. Unlöslich in …löslich in Alkohol u. s. w. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Zerfällt durch …lkoholische Kalilösung in Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure. Beim Kochen …ytwasser tritt Spaltung in Alkohol, CO_2 und β-Acetopropionsäure ein, …enig Essigsäure und Bernsteinsäure. $(C_2H_5)_2.C_6H_6O_5 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH +$ …$CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2$.

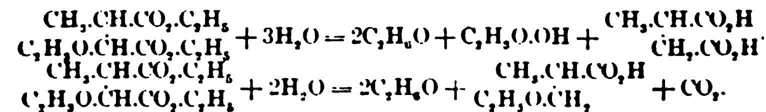
…n $C_7H_{10}O_5$.

…drofuronsäure. *Bildung.* Aus Furonsäure $C_7H_8O_5$ und Natriumamalgam …(…, *B.* 10, 697) oder beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rothem …r auf 160° (*B.* 10, 1359). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. — $Ag_2.C_7H_8O_5$. In heißem …icht unbedeutend löslich.

…tylglutarsäure-Aethylester $(C_2H_3O).CH\begin{cases}CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{cases}$. *Bildung.* Aus Acetessigester und β-Jodpropionsäureester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128). — …271—272°; spec. Gew. = 1,0505 bei 14,5° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt …conc. alkoholisches Kali in Essigsäure und Glutarsäure $C_5H_8O_4$.

…ethylacetbernsteinsäureester $\frac{CH_3}{C_2H_3O}\!>\!C\!<\!\frac{CH_2.CO_2.C_2H_5}{CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Acet-…säureester, Natrium und Jodmethyl (KRESSNER, *A.* 192, 135). — Siedep.: 263°; …w. = 1,067. Zerfällt mit conc. alkoholischem Kali in (Alkohol), Essigsäure und …nsäure und mit Barytwasser oder Salzsäure in CO_2 und β-Acetobuttersäure …(…FF, *A.* 206, 331).

…thylacetbernsteinsäureester $(C_2H_5)_2.C_7H_8O_5 = \frac{CH_3.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* …t Natrium in mit Benzol verdünntem Acetessigester und fügt eine äquivalente …-Brompropionsäureester hinzu (CONRAD, *A.* 188, 226). — Flüssig. Siedep.: 257—259°. …w. = 1,061 bei 27° (gegen Wasser von 17,5°) (HARDTMUTH, *A.* 192, 142). Wird …entrirter Kalilauge in Alkohol, Brenzweinsäure, Essigsäure, CO_2 und β-Aceto-…säure zerlegt.



$$\frac{CH_3.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5} + 3H_2O = 2C_2H_6O + C_2H_3O.OH + \frac{CH_3.CH.CO_2H}{CH_2.CO_2H}$$

$$\frac{CH_3.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5} + 2H_2O = 2C_2H_6O + \frac{CH_3.CH.CO_2H}{C_2H_3O.CH_2} + CO_2.$$

…n $C_8H_{12}O_5$.

…Aethylacetbernsteinsäureester $(C_2H_5)_2.C_8H_{10}O_5 = \frac{CH_2.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5}$. …*g.* Durch successives Behandeln von Acetbernsteinsäureester mit Natrium und …thyl (HUGGENBERG, *A.* 192, 146). …t unter geringer Zersetzung bei 263—265°. Wird von Natrium bei gewöhnlicher …ur nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit conc. alkoholischem Kali in …nsteinsäure $C_4H_6O_4$, Essigsäure und Alkohol.

2. **β-Aethylacetbernsteinsäureester** $\frac{(C_2H_5)CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigester und α-Brombuttersäureester (CLOWES, *B.* 8, 1208). — Siedet fast unzersetzt bei 262°. Natrium wirkt stürmisch ein unter Bildung von $\frac{C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.CNa.CO_2.C_2H_5}$.

3. **α-Methylacetglutarsäureester** $\frac{C_2H_3O}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5}{CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Natriummethylacetessigester und β-Jodpropionsäureester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 133). — Siedep.: 280—281°; spec. Gew. = 1,043 bei 20° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt mit conc. alkoholischem Aetzkali in Essigsäure und α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$.

4. **α-β-Dimethylacetbernsteinsäureester** $\frac{C_2H_3O}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{CO_2.C_2H_5}{CH(CH_3).CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus β-Methylacetbernsteinsäureester, Natrium und Jodmethyl (HARDTMUTH, *A.* 192, 142). Siedep.: 270—272°; spec. Gew. = 1,057 bei 27° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Kochen mit conc. alkoholischem Kali in (Alkohol) Essigsäure und symmetrische Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$.

5. **Brommalophtalsäure** $C_8H_{11}BrO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Eine wässrige Lösung von Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ wird mit überschüssigem Brom versetzt und im Vacuum verdunstet (BAEYER, *A.* 166, 353). $C_8H_{10}O_4 + 2Br + H_2O = C_8H_{11}BrO_5 + HBr$. — Kleine rhombische Prismen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird beim Eindampfen in der Wärme zersetzt. Für sich erhitzt zersetzt sich die Säure bei 180°. Geht beim Erwärmen mit Baryt in Tartrophtalsäure $C_8H_{12}O_6$ über.

6. Säuren $C_9H_{14}O_5$.

1. **Terebentinsäure.** *Bildung.* Beim Digeriren von Terpentinöl mit Bleiglätte (WEPPEN, *A.* 41, 294). $C_{10}H_{16} + O_7 = C_9H_{14}O_5 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Man giesst das Oel vom entstandenen gelben Niederschlag ab, kocht Letzteren mit absol. Alkohol aus und zerlegt das Ungelöste mit Schwefelwasserstoff. Die freie Säure wird durch Alkohol ausgezogen. — Schießt bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen an, bei raschem Verdampfen hinterbleibt eine braune, zähe Masse. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Giebt in alkoholischer Lösung mit den meisten Metallsalzen Fällungen.

2. **Hydrobutyfuronsäure** $CO_2H.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (TÖNNIES, *B.* 12, 1201). — Undeutlich krystallinisch. — $Ag_2.C_9H_{12}O_5$.

7. Oxycamphersäure $C_{10}H_{16}O_5$. (?). *Bildung.* Beim Schmelzen von Campher mit Kali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 145, 212). — *Darstellung.* Die durch Schmelzen von 1 Thl. Campher mit 3 Thln. Aetzkali erhaltene Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug destillirt man, nach dem Abtreiben des Aethers, mit Wasser. Im Rückstande bleiben dann Pimelinsäure und Oxycamphersäure. Man neutralisirt den Rückstand mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht. Dadurch wird Pimelinsäure gefällt. Aus dem Filtrate wird die Oxycamphersäure wieder durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff.

Zähflüssig. Wird von schmelzendem Kali nicht verändert. Nicht flüchtig. Die Salze der alkalischen Erden sind amorph. Die freie Säure giebt mit Silberlösung keinen Niederschlag, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak.

8. Ceropinsäure $C_{36}H_{68}O_5$. (?). *Vorkommen.* In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, *J.* 1853, 570). — *Darstellung.* Die Nadeln werden mit Alkohol (von ...) ausgekocht, von der Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dann ein Harz aus, das man in Alkohol (von 40%) löst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fällt. Den Niederschlag zerlegt man unter Alkohol mit H_2S. — Mikroskopische Krystalle. — $Ba.C_{36}H_{66}O_5 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der heißen alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat.

XLV. Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5 = CO:CH.CH.(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen krokonsaurem Kalium $K_2.C_5O_5$ mit Jodwasserstoffsäure auf 100° (LERCH, *A.* 124, 36). Gelbbraun, klebrig. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich. Geht bei Gegenwart Alkali leicht in Krokonsäure über. Die Salze sind meist roth. — $Ba.C_5H_2O_5$. Krystallscher Niederschlag, unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure. — $C_5H_2O_5$. Rother Niederschlag.

Hydrothiokrokonsäure $C_5H_4SO_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Krokonsäure Schwefelwasserstoff (LERCH, *A.* 124, 39). — Rothgelbes Gummi, leicht löslich in ser, Alkohol, Aether. Die Salze sind roth und zersetzen sich schon beim Umstallisiren. Das Silbersalz scheidet bald Schwefelsilber ab. In Gegenwart von Alkalien steht schnell Krokonsäure. — $Ba(C_5H_3SO_4)_2$. — $Pb.C_5H_2SO_4$. —

Säuren $C_6H_6O_5$.

Bildung. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ stehen zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$. Man entzieht die Säuren dem Reaktionsprodukt ch Aether und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Salz der α-Säure in keln oder sehr feinen Blättchen, dann scheidet sich das mikroskopische Nadeln ende Salz der β-Säure mehlartig ab (SEELIG, *B.* 12, 1085).

α-Säure $C_6H_6O_5$. Dünne, weiche Täfelchen. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Die Lösungen färben sich an der t leicht gelb und zuletzt tief braunroth. — $Ca.C_6H_4O_5 + 3^1/_2H_2O$. Mikroskopische keln. — $Ba.C_6H_4O_5 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch pulverförmig (in kleinen Blättchen) $2H_2O$. — $Ag_2.C_6H_4O_5 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei etwa 200°.

β-Säure $C_6H_6O_5 + H_2O$. Grofse Krystalle. Verliert bei 100° das Krystallwasser und milzt dann bei 173°. — $Ca.C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $C_6H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ag_2.C_6H_4O_5$. Verpufft bei etwa 160°.

Furonsäure $C_7H_8O_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$ erst mit m und dann mit Silberoxyd (BAEYER, *B.* 10, 696). Es entsteht zunächst der krystallisirte ronsäurealdehyd $C_7H_8O_4$, welcher dann vom Silberoxyd in Furonsäure übergeführt . $C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O = C_7H_8O_4 + 2HBr$ und $C_7H_8O_4 + 2Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + Ag_2 +$). — *Darstellung.* Man löst 1,4 g Furfurpropionsäure in 100 ccm Wasser und giebt 1,6 g n hinzu. Die gelbe Flüssigkeit wird mit SO_2 entfärbt und sofort mit dem aus 11 g $AgNO_3$ gem Silberoxyd versetzt. Man digerirt $2^1/_2$ Stunden lang bei 65—70°, säuert dann mit Salzsäure und schüttelt mit Aether. Färbt sich die, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende, e beim Erwärmen mit conc. Salzsäure rothviolett, so war die Einwirkung des Silberoxyds e vollständige.

Nadeln. Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser. Schmelzp.: 180°. Wird h Natriumamalgam in Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$ übergeführt. Beim Erhitzen mit wasserstoff und rothem Phosphor auf 160° entsteht ebenfalls Hydrofuronsäure, bei —205° aber Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. Beim Kochen mit Baryt entstehen Fumaraldehyd (?) und Propionsäure (?) (BAEYER, *B.* 10, 1358). — $Ag_2.C_7H_6O_5$. Niederg. Entsteht in neutraler Lösung. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Cholesterinsäure $C_8H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cholesterin, Cholsäure $I_{40}O_5$ (REDTENBACHER, *A.* 57, 125; SCHLIEPER, *A.* 58, 375) und Hyocholinsäure ADELACH, STRECKER, *A.* 62, 226) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Cholesterin wird 4—5 Thln. starker Salpetersäure in einer Retorte erwärmt und die überdestillirte Säure zurückssen und so oft destillirt, als noch Einwirkung erfolgt. Man giebt dann Wasser hinzu, det die flüchtigen Säuren ab, filtrirt von einem Harze und verdampft R..

Gummiartig. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die cholesterinen Alkalien und Erden sind amorph, in Wasser löslich.

$Ca.C_8H_8O_5$. Wird aus der wässrigen Lösung beim Kochen oder durch Alkohol gefällt (G., S.. — $C_8H_8O_5$. Flockiger Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Körnern (SCHL.).

Säuren $C_9H_{12}O_5$.

Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5 + H_2O$.

Bildung. Bei der Oxydation von Campher (KACHLER, *A.* 159, 286) oder Camphol-

säure $C_{10}H_{18}O_2$ (KACHLER, *A.* 162, 262) mit Salpetersäure. Sie ist ein Oxydationspro der Camphersäure. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Campher versetzt man mit NH_3 und $BaCl_2$ und erhitzt. Das ausfallende camphoronsaure Ba $Ba_3(C_9H_9O_5)_2$ wird mit Schwefelsäure zerlegt.

Mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 110° und wasserfrei bei 115°. Destillir unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure wenig angegriffen; Kaliumhypermanganat ist ohne Wirkung. Beim Erhitzen der kr wasserhaltigen Säure mit Brom auf 130° entsteht Oxycamphoronsäure C_9 Natriumamalgam wirkt nicht ein. Beim Glühen des Calciumsalzes mit Aetzkalk en ein Keton $C_7H_{12}O$. Schmelzendes Kali spaltet Camphoronsäure in Buttersäure und C Dreibasische Säure.

$(NH_4)_2.C_9H_{10}O_5 + H_2O$. — $Ca_3(C_9H_9O_5)_2 + 4H_2O$. Nadeln, erhalten durch Neutralisi Säure mit $CaCO_3$. — $Ba_3.(C_9H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in dem Wasser; etwas löslich in Salmiak; — $Ba.C_9H_{10}O_5$ (bei 170°). Erhalten durch Neutr der Säure mit $BaCO_3$. Krystallinisch. — $Zn.C_9H_{10}O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht in Wasser. — $Cu_3(C_9H_9O_5)_2 + 4H_2O$. Fällt als lichtgrünes Pulver nieder beim Kochen der Sä Kupferacetat. Der Niederschlag löst sich völlig beim Erkalten. Das Filtrat von dem in de gefällten Niederschlag setzt beim Concentriren ein dunkler grünes Salz ab $Cu_3.(C_9H_9O_5)_2$ + — Das Bleisalz, aus der Säure und Bleizucker erhalten, ist ein gallertartiger Niedersch Das Silbersalz löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich nicht beim Kochen.

Monäthylester $(C_2H_5)C_9H_{11}O_5$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Modifika bei der Destillation des Diäthylesters. Das Destillat ist flüssig; beim Stehen im Exsi scheiden sich Tafeln der festen Modifikation ab. Schmelzp.: 67°. — Die andere M kation ist flüssig (HJELT, *B.* 13, 797).

Diäthylester $(C_2H_5)_2.C_9H_{10}O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure, Alkohol und säuregas. — Oel. Siedep.: 302° (KACHLER).

Monoamid $C_9H_{13}NO_4 = C_9H_{11}O_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammon in eine alkoholische Lösung des flüssigen Monoäthylesters (HJELT). — Schmelzp.:

Diamide $C_9H_{16}N_2O_4$. 1) *Bildung.* Durch Erhitzen des Diäthylesters mit Amm auf 115—130° (HJELT). — Schmilzt bei etwas über 160°. Verliert beim Er mit Kalilauge oder Salzsäure nur die Hälfte des Stickstoffes als NH_3; ebenso bei hitzen mit Alkohol oder bei längerem Erhitzen für sich auf 100—110°. Dem bei d handlung mit HCl resultirenden Körper kommt die Formel $C_9H_{15}NO_5$ zu; er lange, bei 212° schmelzende Nadeln.

2) Verbindung $C_9H_{16}N_2O_4.C_2H_6O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammon in eine alkoholische Lösung des festen Monoäthylesters (HJELT). — Feine N Schmelzp.: 144—145°. Zersetzt sich bei 70°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsä NH_3 und Camphoronsäure. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge nur 1 Mol. Amm

2. **Butyrofuronsäure** $CO_2H.CH:CH.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Beh von Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ mit Brom und Silberoxyd (TOENNIES, *B.* 12, *Darstellung.* Wie Furonsäure $C_7H_8O_5$ aus Furfurpropionsäure. — Krystallinische Masse. Sc bei 140—142° unter vorheriger Erweichung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und w Chloroform, wenig in Aether. Geht durch Natriumamalgam in die Säure $C_9H_{14}O$ auch in $C_9H_{16}O_5$?) über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor au entsteht (Normal-?) Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

6. Pyrocholesterinsäure $C_{11}H_{16}O_5$.

Bildung. Beim Erhitzen von Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ auf 198°; entsteht auc Kochen von Cholesterinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (TAPPEINER, *A.* 194, Bräunliche, hygroskopische Masse. Schmelzp.: 108°. Löslich in Wasser, Alkohol, Reagirt stark sauer. — $Ag_2.C_{11}H_{14}O_5$ (TAPPEINER, *B.* 12, 1629).

7. Betuloretinsäure $C_{36}H_{66}O_5$.

Vorkommen. Als weißes Harz auf jungen Birker lingen und auf der oberen Seite junger Blätter (KOSMANN, (1854) *J. pharm.* [3] 26, 197). *stellung.* Das Harz wird in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rü in Aether gelöst und der ätherische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in S fällt mit Salzsäure. — Flocken. Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich kohol und Aether. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure.

$Ag.C_{36}H_{65}O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

XLVI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

len Säuren dieser Reihe gehören einige (Krokonsäure) unzweifelhaft der Fett-an. Die Gallussäure (Trioxybenzoësäure) ist dagegen ein Benzolderivat und in der aromatischen Reihe abgehandelt.

säure $C_5H_2O_5 + 3H_2O = CO:C:C(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Ist das schliess-randlungsprodukt des Kohlenoxydkaliums $(KCO)_x$ mit Wasser an der Luft Hndb. 4. Aufl. 5, 478, GMELIN, *A.* 37, 58, LIEBIG, *A.* 11, 182). — *Darstellung.* vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, Kohlenoxydkalium in Wasser ein, wäscht Masse so lange mit warmem Wasser, als Letzteres sich rothgelb färbt, und dampft das Wasserbade ein. Das trockne und feingepulverte krokonsaure Kalium kocht man mit hol und wenig Schwefelsäure, bis die Trübung, welche eine abfiltrirte Probe mit ver-aCl_2 erzeugt (krokonsaures Baryum), beim Erhitzen mit verd. Salzsäure völlig ver-und dampft das Filtrat ab (GMELIN).

chwefelgelbe Blätter oder Körner. Verliert das Krystallwasser im Vacuum oder WILL, *A.* 118, 177). Leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist. Wird von lösung, in saurer Lösung, quantitativ zu Kohlensäure oxydirt. Salpetersäure oder en das Kaliumsalz in Leukonsäure $C_5H_8O_9$ über (WILL). — Jodwasserstoff is Kaliumsalz bei 100° zu Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$; Schwefelwasserstoff ydrothiokrokonsäure $C_5H_4SO_4$.

: WILL; vrgl. HELLER, *J. p.* 12, 230. — $K_2.C_5O_5 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe, seitige Nadeln. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, viel weniger in kaltem; — $KC_5HO_5 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Man fügt zu der Lösung von 26 Thln. des neutralen öglichst wenig kochendem Wasser 10 Thle. Vitriolöl (GM.). — $Ca.C_5O_5 + 3H_2O$. Gelbes alten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CaCl_2$. — $Ba.C_5O_5 + 1^1/_2H_2O$. Citronengelber, iederschlag. Ganz unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Sehr schwer löslich oncentrirter Salzsäure. — $Pb.C_5O_5 + 2H_2O$. Citronengelber, völlig unlöslicher Nieder-$Cu.C_5O_5 + 3H_2O$. Gerade rhombische Säulen, im durchfallenden Licht von bräun-nzengelber Farbe, im auffallenden dunkelblau, metallglänzend. Verlieren $2H_2O$ bei as löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem (GM.). — $Ag_2.C_5O_5$. Hell-r Niederschlag.

$C_6H_4O_5$.

ensäure. *Bildung.* Mekonsäure spaltet sich beim Erhitzen auf 120—220° Kochen mit Wasser oder Salzsäure in CO_2 und Komensäure. $C_7H_4O_7 = CO_2$ (ROBIQUET, *A.* 5, 82). — *Darstellung.* Man kocht mekonsaures Calcium mit säure, löst die ausgeschiedenen Krystalle in nicht überschüssigem, kochenden Ammo-t das Ammoniaksalz mit kaltem Wasser und zerlegt es mit Salzsäure.

elbliche Körner oder Krusten (HOW, *A.* 80, 65). Löst sich in mehr als 16 Thln. Wasser; unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt über 260° in CO_2 und Pyro-e. $C_6H_4O_5 = CO_2 + C_5H_4O_3$. Röthet stark Eisenoxydsalze. Chlor und Brom r leicht auf die wässrige Säure ein und bilden Chlor- und Bromkomensäure. ure oxydirt zu CO_2 und Oxalsäure. Natriumamalgam reducirt zu Hydrokomen-O_5. — Starke zweibasische Säure.

: HOW. Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind unlöslich, die sauren Wasser. — $(NH_4)C_6H_3O_5 + H_2O$. Quadratische Säulen, leicht löslich in siedendem Wasser, altem. Aus einer kaltgesättigten Lösung wird es durch starken Alkohol in Prismen gefällt. Reagirt stark sauer (H.). — $Na.C_6H_3O_5$ (bei 100°). Leicht lösliche Warzen $.C_6H_3O_5$. Kurze, quadratische Nadeln. Reagirt stark sauer. — $Mg(C_6H_3O_5)_2$ + s dem Ammoniaksalz und $MgSO_4$. — Kleine Rhomben. Leicht löslich in siedendem erliert bei 116° $6H_2O$; — $Mg.C_6H_2O_5 + 5^1/_2H_2O$. Aus einer ammoniakalischen Säure und $MgSO_4$. — Krystallinisch-körniger Niederschlag. Unlöslich in siedendem erliert bei 100° $4H_2O$. — $Ca(C_6H_3O_5)_2 + 7H_2O$. Kleine Rhomben, leicht lö-endem Wasser; — $Ca.C_6H_2O_5 + H_2O$. Wie das neutrale Mg-Salz bereitet. Unlös-. — $Ba(C_6H_3O_5)_2 + 6H_2O$. — $Ba.C_6H_2O_5 + 5H_2O$. Unlöslich in Wasser. Ver-1° $4H_2O$. — $Pb.C_6H_2O_5 + H_2O$. *Bildung.* Aus der Säure oder dem Ammoniaksalz cker. — Körniger Niederschlag (STENHOUSE, *A.* 51, 239). — $Fe.(C_6H_3O_5)_2(OH) +$ 100°). Schwarze Krystalle (STENHOUSE, *A.* 49, 28). — $Cu.C_6H_2O_5 + H_2O$ aus der und $CuSO_4$. — Grüner Niederschlag (ST.). — $Ag.C_6H_3O_5$. Aus der freien Säure und Flockiger oder körniger Niederschlag (ST.; LIEBIG, *A.* 26, 117); — $Ag_2.C_6H_2O_5$. eutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$. — Gelber Niederschlag.

Aethylkomensäure $(C_2H_5).H.C_6H_2O_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Sal eine Lösung von Komensäure in absolutem Alkohol (How, *A.* 80, 88). Beim von Komensäure (oder Mekonsäure) mit Jodäthyl aus Alkohol auf 100° oder mit chlorid und Weingeist auf 150° (How, *J.* 1855, 494). — Quadratische Nadeln, l lich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 135°. Sublimirt i Prismen. Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird durch Basen äufserst leicht in und Komensäure zerlegt.

$NH_4(C_2H_5)C_6H_2O_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von trocknem Ammoniak Lösung der Säure in absolutem Alkohol. — Kleine Büschel. — Aethylkomensäure e Natriumamalgam einen Niederschlag $Na.(C_2H_5)C_6H_2O_5$ (?), der beim Behandeln n ameisenester die Verbindung $C_{11}H_{12}O_7 = C_4H_2O \begin{cases} CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.CO_2.C_2H_5 \end{cases}$ (?) liefert. Dies tallisirt in Nadeln oder Blättchen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. S 87° (Drechsel, *J. pr.* (2) 17, 164).

Komenaminsäure $C_6H_5NO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saure saurem Ammoniak auf 199°; beim Kochen von Komensäure mit überschüssige niak (How, *A.* 80, 91). Man kocht, bis alles NH_3 ausgetrieben ist, lässt erk zerlegt das ausgeschiedene komenaminsaure Ammoniak mit nicht zu viel Salzsä Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Sehr wenig löslich in kalte und kochendem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäu durch Kochen mit Kali in NH_3 und Komensäure gespalten. Färbt Eisenoxyd purpurfarbig. — Zweibasische Säure.

$NH_4.C_6H_4NO_4$. Krystallisirt aus der nicht völlig mit NH_3 neutralisirten Lösung in Körnern. Wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_6H_4NO_4)_2 + 2H_2O$. Aus moniaksalz und Chlorbaryum. — Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedend in Prismen; — $Ba.C_6H_3NO_4 + H_2O$. Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure u — Pulver, unlöslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_4NO_4 + H_2O$. *Bildung.* Komenaminsäure wird in Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas behandelt und die Lösung bei 100° verdun Rückstand, in Alkohol gelöst, giebt Krystalle von salzsaurem Komenami ester. Durch NH_3 oder Silberoxyd wird der Verbindung die Salzsäure entzog *J.* 1855, 495). — Nadeln, löslich in heifsem Wasser, schwer löslich in kalten löslich in Mineralsäuren. Wird von kaltem Ammoniak nicht verändert.

$C_2H_5.C_6H_4NO_4.HCl + H_2O$. Nadeln.

Chlorkomensäure $C_6H_3ClO_5 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Man leitet Chlor d wässrige Lösung von saurem komensaurem Ammoniak (How, *A.* 80, 80). Ents beim Einleiten von Chlor in saures mekonsaures Ammoniak (How, *A.* 83, 354). vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in warmem Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird von Salpetersäure, unter Bildung von H CO_2 und Oxalsäure, schnell zersetzt. Zweibasisch. Die neutralen Salze sind mei und unlöslich.

$Ag_2.C_6HClO_5$ (bei 100°). Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und A Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser; — $Ag.C_6H_2ClO_5 + 1/_2$ der freien Säure und $AgNO_3$. — Schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus in kurzen, prismatischen Nadeln.

Bromkomensäure $C_6H_3BrO_5 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen von K (How, *A.* 80, 85), oder auch von Mekonsäure (How, *A.* 83, 356) in Bromwasser. bische Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol weniger löslich als Ch säure.

$Ag.C_6H_2BrO_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus siedendem kurzen Prismen.

2. **Dehydroschleimsäure.** *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen von Sch mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, im Rohr bei 100° (mann, *A.* 193, 184). $C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3H_2O$. Bei 8stündigem Erhitzen von säure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (Seelig, *B.* 12, 1083). fernung unveränderter Schleimsäure bindet man das Rohprodukt an Baryt. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus heifsem Alkohol). In kaltem Wasser s löslich, noch weniger in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sublimirt bei vorsich hitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 u schleimsäure. $C_6H_4O_5 = CO_2 + C_5H_4O_3$. — Dehydroschleimsäure nimmt leich stoff auf und bildet zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$.

$Ca.C_6H_2O_5 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wa

ht in heifsem. Krystallisirt bei rascher Abkühlung mit $6H_2O$ (SEELIG). — $Ag_2.\bar{A}$. Nieder-Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

thylester $(C_2H_5)_2.C_6H_4O_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — ische(?) Säulen. Schmelzp.: 47°. Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid un-rt.

bopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$ — s. Diacetbernsteinsäure $C_8H_{10}O_6$.

ren $C_9H_{10}O_5$.

poglucinsäure(?). *Bildung.* Beim Kochen von Glucinsäure mit Wasser oder nten Säuren, daher auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure ER, *J. pr.* 21, 234; REICHARDT, *J.* 1870, 845, giebt die Formel $C_{18}H_{22}O_{11}$). — *Dar-g.* Man kocht Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt die von den Humin-abfiltrirte Flüssigkeit mit Kreide. Die Lösung wird verdunstet und dann durch Alkohol insaures Calcium gefällt, in Lösung bleibt glucinsaures Salz. Den Niederschlag löst man g Wasser und fällt mit Bleiessig (M.). — Braun, leicht löslich in Wasser, schwer in l, unlöslich in Aether. Die Salze der Alkalien und Erden lösen sich in Wasser rother Farbe. — Einbasisch.

$(C_9H_9O_5)_2$ (bei 130°). Braun, amorph, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_9H_9O_5)_2$ (bei 130°). , gallertartiger Niederschlag. — $Ag.C_9H_9O_5$. Braun.

Isapoglucinsäure. *Bildung.* Lässt man einen Ueberschuss von Chlor auf einwirken, setzt dann Kalilauge und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zu und pft im Wasserdampfe, so hinterbleibt ein Rückstand, der nur zum Theil in Wasser ist. Die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag $Pb.CH_2O_4$. Wasser unlösliche Antheil löst sich in Alkohol und diese Lösung erzeugt mit ker einen rothen Niederschlag von isapoglucinsaurem Blei $Pb(C_9H_9O_5)_2$. ER, *Z.* 1868, 51.)

lsäure $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ und $+ 2^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In den Fäces der ; neben Glykocholsäure in den Fäces der Kühe. (HOPPE, *J.* 1863, 654) — *Bildung.* Kochen von Glykochol- oder Taurocholsäure mit Alkalien oder Säuren (DEMARÇAY, 289). — *Darstellung.* 1) Man kocht Rindsgalle (mehrere Tage lang) mit verdünnter Kali-nter Zusatz von so viel Wasser, dass alles gelöst bleibt, so lange sich noch Ammoniak lt. Dann fällt man mit Schwefelsäure, löst die gefällte Säure in Barytwasser und krys-das cholsaure Baryum aus Wasser um (LATSCHINOW, *B.* 10, 2059). Man zerlegt das-it Salzsäure und krystallisirt die Säure aus heifsem Alkohol um (THEYER, SCHLOSSER, *A.*). — 2) 1 Thl. eingedickte Ochsengalle (Fel tauri inspissatum) wird in 10–20 Thln. gelöst und die Lösung mit 5 Thln. kochend gesättigtem Barytwasser 5—7 Tage lang Man lässt 1 Tag stehen, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Aether und so viel Salz-ure die Cholsäure ausfällt, die Lösung aber noch stark gefärbt ist. Nach 2—4 Wochen e krystallinisch gewordene Cholsäure abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Ist ; gefärbt, so wäscht man sie mit sehr verdünnter Sodalösung, welche zunächst nur den f löst (TAPPEINER, *A.* 194. 213). — 3) Man kocht 50 g Glykocholsäure 16 Stunden it 200 g Aetzbaryt und 6 Liter Wasser (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 307). — Um Chol-on einem Gehalte an festen Fettsäuren zu befreien, stellt man ihr Baryumsalz dar und be-dasselbe mit kaltem Alkohol von 40°, der nur Baryumcholat löst (LATSCHINOW, *B.* 4).

genschaften und Verhalten der Cholsäure: STRECKER, *A.* 67, 1.

bergiefst man das Kalisalz mit Aether und fügt dann Salzsäure hinzu, so wird zig ausfallende Cholsäure nach einigen Tagen krystallinisch und krystallisirt dann her mit H_2O in rhombischen Tafeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren 145—150° unter Zersetzung schmelzen. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie aëdern oder Quadratoktaëdern mit $2^1/_2H_2O$, die bei 100° alles Wasser verlieren h dann bei 170° nicht verändern. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser milchigen Trübung, so krystallisiren meist, neben Tetraëdern, Nadeln, welche, wie mbischen Krystalle, nur $1H_2O$ enthalten. — Die quadratischen Krystalle lösen sich Thln. kochendem, in 4000 Thln. kaltem Wasser und in 27 Thln. Aether. 1000 alter Alkohol (von 70%) lösen 48 Thle. trockner Säure. 1 Thl. Cholsäure löst 15000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Schwefelkohlenstoff (LATSCHINOW, 1913). Die Säure, ihre löslichen Salze sowie die Ester sind rechtsdrehend , *Fr.* 2, 265). Cholsäure geht beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit re in Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$ über. Beim Schmelzen mit (3 Thln.) Aetzkali werden ure, Propionsäure und ein Harz (Dyslysin?) gebildet (GORUP, *A.* 157, 284). Beim

Destilliren über Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$ (DESTREM, *Bl.* 33, 187). Kaliumhypermanganat oxydirt zu CO_2, Essigsäure und Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Stearin- und Palmitinsäure (vrgl. TAPPEINER, *B.* 6, 1237) enstehen nur aus unreiner Cholsäure (LATSCHINOW). — Salpetersäure erzeugt Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ (LATSCHINOW) und Cholesterinsäure (SCHLIEPER, *A.* 58, 375). — Chromsäuregemisch erzeugt erst Biliansäure $C_{16}H_{22}O_6$ (EGGER), hierauf Cholesterinsäure und dann Cholansäure, Stearinsäure und Laurinsäure (TAPPEINER); Stearin- und Laurinsäure entstehen bei dieser Reaktion nicht (KUTSCHEROW, *B.* 12, 2325). Mit CrO_3 und Essigsäure wird Dehydrocholasäure $C_{24}H_{34}O_5$ gebildet. — Cholsäure und cholsaure Salze geben beim Erwärmen mit Vitriolöl und Zuckerlösung eine violettrothe Färbung. — Einbasisch-zweiatomige Säure. Cholsäureester giebt mit Chlorbenzoyl Benzoylcholsäureester. Verhalten eines Gemenges von Cholsäure und Stearinsäure: LATSCHINOW, *B.* 13, 1911.

Cholsaure Salze: STRECKER; SCHLOSSER, THEYER. — $Na.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 120°). — $K.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 150°). Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung. — $Ca.(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°) Krystalle. Löslich in 30 Thln. kaltem und in 23 Thln. kochendem Wasser. Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt Kohlensäure Baryumcarbonat und freie Cholsäure. Beim Kochen der Flüssigkeit wird aber Baryumcholat gebildet. — $Pb(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig. — Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. — $Ag.C_{24}H_{39}O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Wasser und scheidet sich daraus krystallinisch ab.

Methylester $CH_3.C_{24}H_{39}O_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (HOPPE, *J. pr.* 89, 272). — Lange vierseitige Säulen.

Aethylester $C_2H_5.C_{24}H_{39}O_5$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung von Cholsäure und fällt nach 4 Stunden mit Wasser. Man setzt nun Soda zu, wodurch die gefällte zähflüssige Masse krystallinisch wird. Die Krystalle werden abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt (TAPPEINER, *B.* 6, 1236; HOPPE). — Nadeln. Schmilzt bei 147°; die erstarrte Masse schmilzt bei erneutem Erhitzen constant bei 143°.

Cholsäureamid $C_{24}H_{39}O_4.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und möglichst conc. alkoholischem Ammoniak bei 130°. Entsteht auch beim Erhitzen von cholsaurem Ammoniak (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 308; vrgl. BAUMSTARK, *B.* 6, 1186). — Sehr hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: 115° (H.). — Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether.

Cholphosphinsäure $C_{72}H_{114}P_2O_{15}$. (?) *Bildung.* Beim Behandeln von Cholsäure mit PCl_3 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (GORUP, *A.* 157, 282). $3C_{24}H_{40}O_5 + 2PCl_3 = C_{72}H_{114}P_2O_{15} + 6HCl$. — Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether. Die Salze sind amorph.

Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Cholsäure auf 200° oder bei längerem Kochen derselben mit Salzsäure. In letzterem Falle wird das ausgeschiedene Harz mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol ausgezogen, in Aether gelöst und mit Alkohol gefällt (STRECKER, *A.* 67, 27; THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 241). Oder: Man erhitzt Cholsäure auf 290°, behandelt die geschmolzene Masse mit Natron und wäscht das Ungelöste mit Alkohol und Wasser (HOPPE, *J.* 1863, 653). — Pulvrig. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether. Wird von Alkalien nicht gelöst. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Cholsäure über. — Als Choloïdinsäure $C_{48}H_{78}H_9$ wurde früher ein intermediäres Spaltungsprodukt der Galle oder der Glykocholsäure mit Salzsäure bezeichnet. Dieselbe ist nach HOPPE ein Gemenge von Cholsäure und Dyslysin.

Glykodyslysin $C_{26}H_{39}NO_4$. *Bildung.* Bei 12—24 stündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Glycin und Cholsäure auf 190—200°, auch beim Erhitzen von Glycocholsäure auf 190—200° (?) (LANG, *Bl.* 25, 182). — Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und Chloroform, sehr leicht in Alkohol. Indifferent. Wird von alkoholischem Kali beim Kochen nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Salzsäure wird Glycin abgeschieden.

Glykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. *Vorkommen.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere, besonders in der Rindsgalle (neben Taurocholsäure). — *Darstellung.* Man übergiefst frische Rindsgalle in einem engen Cylinder mit etwas Aether und giebt, auf 20 ccm Galle, je 1 ccm conc. reine Salzsäure hinzu. Ist nach einigen Tagen die Masse krystallinisch geworden, so filtrirt man sie ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Im Filtrat und dem Waschwasser ist die Taurocholsäure enthalten (HÜFNER *J. pr.* [2] 10, 267). — Ochsengalle wird im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist

von 90% extrahirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Kalkmich gelinde erwärmt. Man filtrirt und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung. Nach einigen Stunden wird die ausgeschiedene Glykocholsäure abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, abgepresst und dann wieder in viel Kalkwasser gelöst. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung (GORUP, *A.* 157, 286).

Sehr feine Nadeln. 1000 Thle. kaltes Wasser lösen 3,3 Thle., und 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 8,3 Thle. Säure. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Die Säure und ihre löslichen Salze sind rechtsdrehend (HOPPE, *Fr.* 2, 261.) Schmilzt über 100°, dabei unter Wasserabgabe in Glykocholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$ übergehend. Derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung conc. Salzsäure auf Glykocholsäure. Durch Kochen mit Kali oder Baryt tritt Spaltung in Glycin und Cholsäure ein (STRECKER, *A.* 67, 9) $C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5$. — Salpetrige Säure erzeugt Chologlykolsäure. — Einbasische Säure. Die glykocholsauren Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre wässrigen Lösungen schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser. Die Salze der Metalloxyde sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol (STRECKER).

$NaC_{26}H_{42}NO_6$ (bei 100°). Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch wasserhaltigen (STAEDELER, *J.* 1857, 562) Aether in Nadeln gefällt („krystallisirte Galle"). Aus wässriger Lösung scheidet es sich stets amorph aus. 1000 Thle. absol. Alkohol lösen bei 15° 30 Thle. Salz. — $Ba(C_{26}H_{42}NO_6)_2$ (bei 100°). Amorph. 1000 Thle. Wasser von 15° lösen 162 Thle. Salz. In absolutem Alkohol ist es viel weniger löslich. Es wird von Kohlensäure nicht zerlegt. — $Pb(C_{26}H_{42}NO_6)_2$ (bei 130°). Cholsaure Alkalien (aber nicht die freie Säure) werden durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Paraglykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. *Bildung.* Die aus dem Natriumsalz durch Schwefelsäure gefällte Glykocholsäure löst sich meist nicht vollständig in siedendem Wasser. Ungelöst bleibt Paraglykocholsäure. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Beim Auflösen in Alkohol oder Alkalien geht sie in Glykocholsäure über (STRECKER, *A.* 65, 12).

Glykocholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$. *Bildung.* Beim Behandeln der Glykocholsäure mit conc. Salzsäure (STRECKER, *A.* 67, 26). Fällt harzartig nieder, kann aber aus Alkohol in Nadeln erhalten werden (STRECKER, *A.* 70, 166). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycin und Cholsäure, resp. Dyslysin. — $NaC_{26}H_{40}NO_5$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol (MULDER, *J.* 1847/48, 907).

Chologlykolsäure $C_{26}H_{42}O_7$. *Bildung.* In eine auf 8° abgekühlte Lösung von Glykocholsäure in Salpetersäure wird salpetrige Säure geleitet (LANG, *Bl.* 25, 182). Man neutralisirt mit Baryt, concentrirt durch Abdampfen und fällt mit Salzsäure. — Amorph. Giebt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Glycholsäure. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. — $NaC_{26}H_{41}O_7$. Amorph. — $Ba(C_{26}H_{41}O_7)_2 + H_2O$. Dünne Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{26}H_{41}O_7$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem Harz.

Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$. *Vorkommen.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere; neben wenig Glykocholsäure in der Galle der Fische, des Schafes, Wolfs, Fuchses, Huhns, der Ziege (STRECKER, *A.* 70, 169; BENSCH, *A.* 65, 194); neben mehr Glykocholsäure in der Galle des Rinds (STRECKER, *A.* 67, 1); ohne Glykocholsäure in der Galle des Hundes (STRECKER, *A.* 70, 178) und von Python Tigris (SCHLOSSBERGER, *A.* 102, 92). *Darstellung.* Aus Rindsgalle. Man fällt Rindsgalle mit nicht überschüssigem Bleizucker, filtrirt das glykocholsaure Blei ab, fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der Niederschlag wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und dann durch H_2S zerlegt. Aus Hundegalle. Hundegalle wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Man fällt aus der Lösung durch Aether taurocholsaures Natrium und zerlegt dieses, in wässriger Lösung, mit Bleiessig und etwas Ammoniak. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung mit H_2S gefällt und das eingedampfte Filtrat mit viel Aether versetzt. Die syrupartige, niederfallende Taurocholsäure geht nach einiger Zeit theilweise in Nadeln über (PARKE, *J.* 1866, 752).

Feine, seidenglänzende Nadeln; zerfliefslich. Die trockne Säure zersetzt sich erst weit über 100°, beim Kochen mit Wasser tritt aber Zersetzung ein. Beim Kochen mit Baryt tritt Spaltung in Taurin und Cholsäure ein. $C_{26}H_{45}NSO_7 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{24}H_{40}O_5$. Ebenso wirkt Salzsäure. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Das Natriumsalz ist rechtsdrehend (HOPPE). — $NaC_{26}H_{44}NSO_7$ (bei 120°). Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether amorph gefällt. Der Niederschlag geht beim Stehen unter Aether in Nadeln über (STRECKER, *A.* 70, 178; SCHIFFER, *A.* 66, 300). — $KC_{26}H_{44}NSO_7$. Nadeln (STRECKER).

Die taurocholsauren Alkalien werden durch Bleizucker nicht gefällt. Sie geben mit

Bleiessig einen flockigen, bald pflasterartig werdenden Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak wird zwar mehr Niederschlag erhalten, doch ist die Fällung auch dann keine vollständige.

„Krystallisirte Galle.“ (Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natrium). Ochsengalle wird im Wasserbade verdampft und zuletzt bei 120° getrocknet, dann in möglichst wenig absolutem Alkohol kalt gelöst und mit wenig Aether versetzt, wodurch der meiste Farbstoff und ein Theil der Gallensalze gefällt wird. Das Filtrat trübt sich auf Zusatz von mehr Aether und scheidet beim Stehen farblose, krystallisirte, Galle ab (PLATNER, *J. pr.* 11, 129; STRECKER, *A.* 65, 7). THEYER und SCHLOSSER (*A.* 48, 79) entfärben zunächst die alkoholische Lösung mit Thierkohle. — Werden absoluter Alkohol und wasserfreier Aether angewandt, so ist der Niederschlag amorph. Versetzt man die alkoholische Lösung der Gallensalze mit Aether bis zur stark milchiger Trübung und entfernt Letztere durch Zutropfen von Wasser, so werden sehr bald sternförmig gruppirte Nadeln erhalten (STAEDELER, *J.* 1857, 562).

Pettenkofer'sche Gallenreaktion. Die wässrige Lösung eines gallensaures Salzes wird mit $^2/_3$ Vol. conc. Schwefelsäure vermischt und dann ein Tropfen einer 10procent. Zuckerlösung zugesetzt. Das 70—75° warme Gemisch färbt sich violettroth (PETTENKOFER, *A.* 52, 92). Empfindlicher wird die Reaktion wenn man 1 Tropfen einer $^1/_{20}$ procentigen Gallensäurelösung in einer Porzellanschale mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. Wasser) und einer Spur Zuckerlösung vermischt und unter Umschwenken bei gelinder Wärme verdampft (NEUKOMM, *A.* 116, 33). Cholsäure, Glyko- und Taurocholsäure geben die gleiche Färbung. Dieselbe ist aber nicht charakteristisch, da sie auch mit Albuminaten, Oelsäure u. a. Körpern erhalten wird. Zur Bestätigung werden deshalb die Absorptionsstreifen der verdünnten alkoholischen Lösung im Spektralapparat untersucht. Es treten 2 Streifen bei E und F auf (SCHENK, *Fr.* 12, 119; vrgl. KOSCHLAKOW und BOGOMOLOW, *Fr.* 7, 514). Verhalten der Gallensäure gegen Schwefelsäure und Alkohol: BOGOMOLOW, *Fr.* 9, 148.

Nachweis der Gallensäuren im Harn: NEUKOMM, *A.* 116, 36; DRAGENDORFF, *Fr.* 9, 102.

Hyoglykocholsäure $C_{27}H_{43}NO_5$. *Vorkommen.* An Natron gebunden, neben wenig hyotaurocholsaurem Natrium, in der Schweinegalle (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 205). *Darstellung.* Man löst Glaubersalz in frischer Schweinegalle, filtrirt das gefällte hyoglykocholsaure Natrium ab, wäscht mit conc. Glaubersalzlösung, trocknet und zieht mit absolutem Alkohol aus. Man entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Aether. Die Lösung des Natriumsalzes giebt, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, einen harzigen Niederschlag von Hyoglykocholsäure, den man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt.

Harz, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether. Schmilzt unter Wasser. Rechtsdrehend; das Natriumsalz ist inaktiv (HOPPE, *J.* 1858, 568). Zerfällt beim Kochen mit Kali in Glycin und Hyocholsäure. $C_{27}H_{43}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{25}H_{40}O_4$. Geht beim Kochen mit conc. Salzsäure in Hyodyslysin $C_{25}H_{38}O_3$ über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Cholsterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Giebt die Pettenkofer'sche Gallenreaktion. — Die Lösung des Natriumsalzes giebt fast mit allen Metallsalzen Niederschläge. Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes mit Kali, Natron, Ammoniak oder mit leichtlöslichen Alkalisalzen, so entsteht ein Niederschlag, welcher stets das zur Fällung benutzte Alkali enthält. Mit Kali- oder Natronsalzen entstehen amorphe Niederschläge, mit Salmiak ein Niederschlag von mikroskopischen Nadeln (des Ammoniaksalzes).

$NH_4.C_{27}H_{42}NO_5$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, daraus durch Aether fällbar. Schwer löslich in Ammoniaksalzen. — $Na.C_{27}H_{42}NO_5$ (bei 110°). Amorph. Sehr bitter schmeckend. — $K.C_{27}H_{42}NO_5$. Amorph. — $Ca(C_{27}H_{42}NO_5)_2$. Leicht löslich in Weingeist, aus dieser Lösung fällt CO_2 Calciumcarbonat. — $Ba(C_{27}H_{42}NO_5)_2$ (bei 110°). Etwas gelatinöser Niederschlag, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Ag.C_{27}H_{42}NO_5$. Gallertartiger Niederschlag, wird beim Kochen flockig. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Bleizucker fällt aus dem Natriumsalz ein basisches Bleisalz, das sich leicht in Alkohol löst und daraus durch Aether gefällt wird.

Hyocholsäure $C_{25}H_{40}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Hyoglykocholsäure mit Kalilauge (STRECKER, *A.* 70, 191). — Wird aus einer Auflösung der Salze durch Mineralsäuren harzartig gefällt. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Körnern ab. Unbedeutend löslich in Wasser, reichlich in Alkohol und bleibt beim Verdunsten amorph zurück. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Baryum-, Calciumsalzen und den Lösungen der schweren Metalle flockige Niederschläge.

$Ba(C_{25}H_{39}O_4)_2$. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Hyodyslysin $C_{25}H_{38}O_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Hyoglykocholsäure

. Salzsäure (STRECKER, *A.* 70, 189). — Amorph. Ziemlich reichlich löslich in ist gar nicht in kaltem Alkohol. Unlöslich in Ammoniak, löslich in alkoholischem Kali.

taurocholsäure $C_{27}H_{45}NSO_6$ (?). *Vorkommen.* In sehr kleiner Menge in der galle (STRECKER, *A.* 70, 180). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Taurin cholsäure (?).

rochenocholsäure $C_{29}H_{49}NSO_6$. *Vorkommen.* An Kali und Natron gebunder Gänsegalle (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 634; OTTO, *A.* 149, 192; vgl. r, *J.* 1849, 547). — *Darstellung.* Man versetzt Gänsegalle mit viel Alkohol, verlas Filtrat, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt mit wasser-Aether. Das Gemenge des Kalium- und Natriumsalzes (nebst einer kleinen Menge des ksalzes) fällt man mit Bleiessig und Ammoniak und zerlegt den Niederschlag, unter mit Schwefelwasserstoff.

orph, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Baryt oder Kali n und Chenocholsäure. $C_{29}H_{49}NSO_6 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{27}H_{44}O_4$. — Zeigt nreaktion. Das Natriumsalz wird, in der Kälte, nicht durch Bleizucker gefällt, aber mit Bleiessig einen pflasterartigen Niederschlag. Chlorcalcium und Chlorgeben flockige, in Alkohol und heißem Wasser lösliche Niederschläge. Silberllt aus der Lösung des Natriumsalzes, langsam in der Kälte, schneller beim Ereinen irisirenden, aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag (OTTO). $_{29}H_{48}NSO_6 + H_2O$ (bei 110°). Wird aus der Lösung in Alkohol anfangs pflasterartig eht aber beim Stehen in kleine, rhombische Tafeln, über. Verliert bei 140° 1 H_2O

ataurochenolsäure (?). *Bildung.* Wird die alkoholische Lösung der Taurocheim Wasserbade verdunstet, so bleiben beim Auflösen des Rückstandes unlösliche zurück (HEINTZ, WISLICENUS). OTTO erhielt eben solche Krystalle beim Stehenner alkoholischen Lösung von Taurochenocholsäure mit Aether und etwas Salz-Die Krystalle (kleine, sechsseitige Tafeln) sind unlöslich in Wasser, leicht löslich ol und Aether, schmelzen bei 198° und geben die Gallensäurereaktion.

nocholsäure $C_{27}H_{44}O_4$. *Bildung.* Durch anhaltendes Kochen von Taurocheure mit Barytwasser (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 635, vgl. OTTO, *A.* 149, 198). ph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung der Alkalid durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ und alle schweren Metalloxyde gefällt. Das Kalisalz ist Wasser, aber nicht in conc., kalter Kalilauge. — Giebt die Gallenreaktion. $(C_{27}H_{43}O_4)_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weinst in Aether.

nogallensäure. *Vorkommen.* Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). — *Dar-* Der kalte, wässrige Auszug des Guano wird bis zur Krystallisation des oxalsauren ks verdampft, dann mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Man lie Lösung mit Thierkohle, giebt Soda hinzu, verdampft, zieht den Rückstand mit ab-Alkohol aus, verdunstet den Auszug und fällt, nach dem Lösen in Wasser, mit Chlor-

freie Säure ist amorph, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, zeigt die urereaktion und scheidet beim Kochen mit conc. Salzsäure harzige Körper ab. frei. Inaktiv. Das Baryumsalz (C = 70,9%; H = 8,2; N = 0,5; Ba = 12,7) ph.

Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

XLVII. Säure $C_nH_{2n}O_6$.

harinsäure $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Glukose und besonders lose mit Kalk (PÉLIGOT, *B.* 13, 196). — *Darstellung.* 1 Thl. käuflicher Stärkerd mit 7—8 Thln. Wasser und viel überschüssigem, frisch bereiteten, Kalkhydrat so ocht, bis sich Kalksalze abscheiden. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2 und . Aus der abermals filtrirten Lösung wird der Kalk genau durch Oxalsäure ausgefällt Lösung, auf dem Wasserbade, zum starken Syrup verdunstet. Die nach mehreren geschiedenen Krystalle des Anhydrids werden auf Thonplatten getrocknet und aus nkrystallisirt (SCHEIBLER, *B.* 13, 2213). — Die freie Säure existirt nicht; die Salze im Behandeln mit Säuren, sofort das Anhydrid.

Das Anhydrid (Saccharin) $C_6H_{10}O_5$ bildet grofse, bitter schmeckende Kr Schmelzp.: 160—161° (S.). Flüchtig. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 13 Thle. (P.); löslich in kochendem. Wird von HNO_3 wenig angegriffen; löst sich unzersetzt in Vi reducirt FEHLING'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen. Löst beim Kochen unter Bildung von saccharinsaurem Salz. Das Na-, Ca- und Ba-Salz sind glasige S in Wasser äufserst löslich und daraus durch Alkohol als fadenziehende Massen f Das NH_3- und K-Salz krystallisiren gut. Das Saccharin ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = (S.), die Salze aber linksdrehend. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Ph liefert das Saccharin ein indifferentes, bei 203—204° siedendes, Oel.

XLVIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure) $C_3H_4O_6 = C(OH)_2.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Kochen von Alloxan oder Alloxansäure mit Baryt (LIEBIG, WOEHLER, *A.* 26, 298) Behandeln einer wässrigen Lösung von Amidomalonsäure mit Jod (BAEYER, *A.* 131 $C_3H_5NO_4 + J_2 + 2H_2O = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$. Beim Behandeln von Dibrom traubensäure $C_3H_2Br_2O_3$ mit Silberoxyd (?) (WICHELHAUS, *B.* 1, 265). Beim Koch Dibrommalonsäure mit Barytwasser (PETRIEW, *Ж.* 10, 72). — *Darstellung.* M je 5 g alloxansaures Baryum in 1 Liter Wasser von 80°, erhitzt rasch zum Sieden und nach 5—10 Minuten, wo beim Erkalten mesoxalsaures Baryum auskrystallisirt. Es wir verd. Schwefelsäure zerlegt. Die Mutterlauge des Baryumsalzes säuert man mit Essigsäure fällt mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit Schwefelsäure (nicht mit H_2S die freie Säure durch Baryumacetat und zerlegt das Baryumsalz genau mit Schwefelsäure (DE *J.* 1864, 640). — Zerfliefsliche Krystallnadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkoh Aether. Schmelzp,: 115° (DEICHSEL); 108° (BÖTTINGER, *A.* 203, 140). Die conc wässrige Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen in CO_2 und Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Mesoxalsaures Silber beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Oxalsäure und Silber. $C_3H_2Ag_2O_6 = C_2H_2O_4 + Ag_2$. Natriumamalgam führt die Säure in Tartronsäure C_3H_4O (DEICHSEL). — Schwefelwasserstoff in eine mit Ag_2O versetzte Mesoxalsäurelösu leitet, erzeugt CO_2, Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ und Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$ (BÖTT Die mesoxalsauren Salze sind, bis auf das Pb-, Ba- und Ag-Salz, in Wasser leicht unlöslich in Alkohol (DEICHSEL).

$(NH_4)_2.C_3H_2O_6$. *Darstellung.* Die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lös Säure wird über Schwefelsäure verdunstet (PETRIEW). — Nadeln. Leicht löslich in sehr schwer in Alkohol. — DEICHSEL neutralisirte eine alkoholische Lösung der Sä Ammoniak und erhielt Krystallkörner $(NH_4)_2C_3H_2O_5$, d. h. wahrscheinlich mesoxalamin Ammoniak $(CO.NH_2).C(OH)_2.CO_2.NH_4$. — $Na_2.C_3H_2O_6$. Blättchen. — $Ca.C_3H_2O_6$. K pulver, sehr schwer löslich in Wasser (PETRIEW). Nach WICHELHAUS (*B.* 1, 265) ist d ciumsalz $CaC_3H_2O_6 + 2H_2O$; es soll in Wasser leicht löslich sein und bei 100° in übergehen. Wahrscheinlich ist die von ihm (aus Dibrombrenztraubensäure und Silberoxyd) e Säure überhaupt keine Mesoxalsäure, sondern Tartronsäure $C_3H_4O_5$. — $Ba.C_3H_2O_6$ (be Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, leicht in Säuren lufttrocken $^1/_2H_2O$ (BÖTTINGER). Zersetzt sich bei 120° (PETRIEW). — $Pb_2.C_3O_6 + H_2O$ unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_3H_2O_6$. Amorpher Niederschlag, der bald in gelbliche, kopische Nadeln übergeht. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_3H_2O_6$. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. — Oel. u in Wasser.

Diacetylmesoxalsäureester $C_{11}H_{16}O_8 = (C_2H_5)_2.C_3(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung* Mesoxalsäureester und Chloracetyl (PETRIEW). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmil unzersetzt bei 145°. Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Schüttelt man de mit schwachem alkoholischem Kali, so tritt Spaltung in Alkohol und Diacetylme säure ein. Das Silber- und Bleisalz dieser Säure sind unlöslich in Wasse aus diesen Salzen abgeschiedene Diacetylmesoxalsäure krystallisirt, schmilzt bei 1 löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_7H_6O_8$.

Amid der Mesoxalsäure $C_3H_6N_2O_4 = (OH)_2.C.(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus M säureester und wässrigem Ammoniak (PETRIEW). — Gelbliche, zerfliefsliche Tafeln. sich stark an der Luft.

2. Säuren $C_4H_6O_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH).CO_2H}{CH(OH).CO_2H}$.

1. **Gewöhnliche oder Rechtsweinsäure.** *Vorkommen.* Sehr verbreitet in den flanzen (Früchten), theils frei, theils an Kali oder Kalk gebunden: in den Trauben, amarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, schwarzem Pfeffer u. s. w. *ildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* 113, 1), eben Traubensäure. Auch Rohrzucker, arabisches Gummi, Zuckersäure und Sorbin DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Weinsäure und raubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381); Stärke und Glukose (? - KILIANI, *A.* 205, 175) eben so nur Weinsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische ösung von Oxaläther (DEBUS, *A.* 166, 124). (So entsteht inaktive Weinsäure?).
arstellung. Aus Weinstein und Weinhefe. Der Weinstein ist im Traubensafte gelöst thalten. Er setzt sich bei der Gährung des Mostes ab, weil er in Alkohol unlöslich ist. Der he Weinstein ist durch Farbstoffe und andere Beimengungen stark verunreinigt. Man reinigt n durch Umkrystallisiren aus Wasser. Er wird hierauf mit Kreide gekocht, wobei die Hälfte r Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht. $2KH.C_4H_4O_6 + CaCO_3 = Ca.C_4H_4O_6 + K_2.C_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$. Man setzt der Lösung Chlorcalcium zu und erhält dadurch alle einsäure als Calciumtartrat im Niederschlag. Letzterer wird mit Schwefelsäure zerlegt und die einsäure durch Thierkohle entfärbt.

Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,764 (SCHIFF, *A.* 113, 189). Leicht löslich in asser und Alkohol, nicht in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 136,6 Thle. Weinure, diese Lösung hat ein spec. Gew. = 1,325 bei 16° (MAISCH, *J.* 1865, 392).

Spec. Gew. der wässrigen Weinsäurelösung bei 15°. 100 Thle. Lösung entlten p Theile Weinsäure:

SCHIFF (*A.* 113, 189)	p	33	22	14,7	11	7,3	3,7	
	Spec. Gew.	1,1654	1,1062	1,0690	1,0511	1,0337	1,0167	
GERLACH (*J.* 1859, 44)	p	10	20	30	40	50	57,9	
	Spec. Gew.	1,0469	1,0969	1,1505	1,2079	1,2696	1,3220	
MAISCH	Bei 16° p	1	2,5	5	10	20	40	57,75
	Spec. Gew.	1,0044	1,0111	1,023	1,047	1,097	1,209	1,325.

1 Thl. Weinsäure löst sich in 2,06 Thln. 80 procentigen Alkohols bei 15° (SCHIFF). 100 Thle. der Lösung in Aether halten 0,393 Thle., in Alkohol von 90°/₀ 29,146 Thle., in absolutem Alkohol 20,385 Thle. Weinsäure bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29, 244). Eine Lösung von p Gramm Weinsäure in 100 ccm Wasser von 15° dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts: $[\alpha]_D$ = 15,06 — 0,131. p. (LANDOLT, *B.* 6, 1075). Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen: KRECKE, *J.* 1872, 164. Mineralsäuren verkleinern die Rechtsdrehung der Weinsäure. In einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Aceton zeigt die Weinsäure schwache Linksdrehung (LANDOLT, *B.* 13, 2329). — Einfluss der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: BIOT, *J.* 1850, 169; Verhalten gegen Borsäure: SCHEIBLER, *J.* 1879, 658. Weinsäure ist stark pyroelektrisch. — Weinsäure schmilzt bei 135° (SCHIFF, *A.* 125, 133), dabei in die isomere Metaweinsäure übergehend. Bei 140—150° entweicht ½ Mol. Wasser, und es entsteht Ditartrylsäure $C_8H_{10}O_{11}$, die bei weiterem Erhitzen in lösliches und endlich unlösliches Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$ übergeht. Bei der Destillation von Weinsäure erhält man im Destillat Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, Essigsäure und Uvinsäure $C_7H_8O_3$. Daneben treten CO, CO_2, Aldehyd, Aceton, Ameisensäure u. a. Körper auf (VÖLCKEL, *A.* 89, 57), und in sehr kleiner Menge Dipyrotartraceton $C_9H_{12}O$ (BOURGOIN, *Bl.* 29, 309). Dies ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 230° siedet. Dampfdichte = 5,18 (ber. = 4,84). Aeusserst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom auf, verbindet sich nicht mit Disulfiten. — Beim Erhitzen von Weinsäure oder deren Salzen bemerkt man einen charakteristischen Geruch nach gebranntem Zucker. Bei sehr langem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstehen Traubensäure, Mesoweinsäure und Brenzweinsäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 244). Beim Erhitzen von Weinsäure mit ⅒ Thl. Wasser auf 175° entstehen Traubensäure und wenig Mesoweinsäure; bei 165° wird mehr von der letzteren Säure gebildet (JUNGFLEISCH, *J.* 1872, 515). Bei der Oxydation von Weinsäure (mit Chromsäure, Bleisuperoxyd, Chamäleonlösung, Braunstein und Schwefelsäure) entsteht Ameisensäure. Weinsäure reducirt die Lösungen edler Metalle; aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird das Silber unter Spiegelbildung abgeschieden. Die Lösung hält Oxalsäure (CLAUS, *B.* 8, 950). Bei der Elektrolyse von Weinsäure tritt Essigsäure auf (KEKULÉ, *A.* 131, 88; BOURGOIN, *Bl.* 11, 405). $C_4H_6O_6 = C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2$. PCl_5 erzeugt Chlormaleïnsäurechlorid: I. $C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 + 4PCl_5 = C_2H_2Cl_2(COCl)_2 + 4POCl_3 + 4HCl$ und II. $C_2H_2Cl_2(COCl)_2 = C_2HCl(COCl)_2 + HCl$. [illegible] entsteht aus Weinsäureester und PCl_5 Chlormaleïnsäureester. — Weinsäure mit Glycerin erwärmt, liefert ein Gasgemenge aus gleichen Volumen CO und CO_2 bestehend (LASSAR, *B.* 13, 356). Beim Erhitzen von Weinsäure mit 6—7 Thln. stark rauchender Schwefelsäure entweicht anfangs nur CO und zuletzt etwas CO_2. Gleichzeitig entstehen Glykol-

säure, Brenztraubensäure und etwas Traubensäure (BOUCHARDAT, *Bl.* 34, 495). — Die Weinsäure ist zweibasich-vieratomig. Die Wasserstoffatome der beiden an CH gebundenen Hydroxyle werden nur ausnahmsweise durch Metalle (Zn, Pb..) vertreten. Dafür verbindet sich Weinsäure leicht mit Säuren: z. B. mit Salpetersäure. Bei der Einwirkung von (organischen) Säurechloriden entstehen Verbindungen der Weinsäure mit organischen Säuren. Mit Bromwasserstoffsäure verbindet sich Weinsäure zu Monobrombernsteinsäure (KEKULÉ, *A.* 130, 30). Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aepfelsäure und dann zu Bernsteinsäure. — Weinsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd u. a. Metalloxyden aus alkalischer Lösung, und zwar vermag 1 Mol. Weinsäure 1 At. Kupfer in Lösung zu halten (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746). Es werden hierbei die Wasserstoffatome der beiden CH(OH)-Gruppen durch (1 At.) Kupfer vertreten z. B. $C_2H_2(O_2.Cu).(CO_2K)_2$. — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des weinsauren Kalks werden gebildet: Essigsäure, neben wenig Weingeist (FITZ, *B.* 12, 476), Propionsäure (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 329), Buttersäure (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 321). Bei der durch Fäulnissbakterien bewirkten Gährung von Ammoniumtartrat entstehen CO_2, Bernsteinsäure und daneben blos Ameisensäure und Essigsäure; bei der gleichen Gährung des Calciumtartrates fehlt die Bernsteinsäure gänzlich (KOENIG, *B.* 14, 211).

Reaktionen der Weinsäure. Die Weinsäure ist durch die Eigenschaften ihres sauren Kaliumsalzes und neutralen Calciumsalzes charakterisirt. Freie Weinsäure giebt mit essigsaurem Kalium einen krystallinischen, schwerlöslichen Niederschlag von Weinstein. Die Entstehung desselben wird durch Reiben oder Zusatz von Alkohol befördert. — Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weinsaures Calcium. Ammoniaksalze verzögern die Fällung. Der Niederschlag löst sich in kohlensäurefreier Natron- oder Kalilauge und fällt beim Kochen gelatinös nieder. Gypslösung giebt mit freier Weinsäure keinen Niederschlag, in der Lösung eines neutralen Alkalisalzes entsteht, nach einiger Zeit, eine geringe Fällung. — Bei Gegenwart von Borsäure prüft man auf Weinsäure mit Fluorkalium (BARFOED, *Fr.* 3, 292). — Wird zu einer Lösung von Weinsäure eine Lösung von Kobaltihexaminchlorid (Luteokobaltchlorid) $CoCl_3.6NH_3$ (1 Thl. Salz in 12 Thln. H_2O) und hierauf Natron- oder Kalilauge zugefügt und gekocht, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung grün und dann blauviolett. (Unterschied der Weinsäure von Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, Essigsäure u. s. w., bei deren Gegenwart alles Kobalt gefällt wird) (BRAUN, *Fr.* 7, 349).

Bestimmung der Weinsäure (und *Citronensäure*) in Fruchtsäften, Weinstein u. s. w.: FLEISCHER, *Fr.* 13, 328.

Bestimmung der Weinsäure, des *Weinsteins* und *Kalis im Wein:* BERTHELOT, FLEURIEU, *Fr.* 3, 216; KISSEL, *Fr.* 8, 409.

Bei der Werthbestimmung des Weinsteins durch Glühen desselben und Titriren der gebildeten Potasche ist das Glühen im bedeckten Platintiegel vorzunehmen und zwar nur so lange, als noch empyreumatische Produkte auftreten (VOGEL, BRAUN, *Fr.* 7, 149). — Verfahren bei Gegenwart von Calciumtartrat und Gyps im rohen Weinstein: SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 29. 451.

Anwendung der Weinsäure: in der Medicin (Brausepulver), Färberei (Aetzbeize für Türkisch-Roth).

$(NH_4)_2.C_4H_4O_6$. Monokline Säulen; krystallisirt bei Gegenwart von (inaktivem) äpfelsaurem Ammoniak rhombisch (PASTEUR, *J.* 1854, 395). Spec. Gew. = 1,566) (SCHIFF, *A.* 112, 88); = 1,523 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Spec. Drehungsvermögen $[\varrho]_D = 34{,}26^0$ (LANDOLT, *B.* 6, 1076). — $NH_4.H.C_4H_4O_6$. Löslich in 45,6 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR). Krystallisirt nach PASTEUR (*J.* 1853, 415) monoklin, nach HAHN (*J.* 1859, 286) rhombisch. Spec. Gew. = 1,680 (SCHIFF). $[\varrho]_D = 25{,}65^0$ (LANDOLT). Verbindet sich mit dem sauren Ammoniaksalz der aktiven Aepfelsäure nach gleichen Aequivalenten. Die Verbindung löst sich in 11,8 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR, *J.* 1853, 417). — Weins. Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_4H_6O_6$. Sehr dünne Blätter (LOESSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li_2.C_4H_4O_6$. $[\varrho]_D = 35{,}84^0$ (LANDOLT): — $Li.H.C_4H_4O_6 + H_2O$. Kleine rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 396; DULK, *A.* 2, 47). $[\varrho]_D = 2[illegible]$ (LANDOLT). — $Na_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 80). Nadeln oder rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,794 (BUIGNET). Löslich in 3,46 Thln. Wasser von 6°; in 2,28 Thln. bei 24°; in 1,75 Thln. bei 38°; in 1,5 Thln. bei 42,5 (OSANN). $[\varrho]_D = 30{,}85^0$ (LANDOLT). Spec. Gew. der wässrigen Lösung (bei 19,5°)

Thle. wasserhaltiges Salz in 100 Thln. Lösung	5	10	15	20
Spec. Gew.	1,030	1,060	1,093	1,125

(KREMERS, *Fr.* 8, 291). — $Na.H.C_4H_4O_6 + H_2O$. Rhombische Säulen (DUMAS, PIRIA). $[\varrho]_D$ = 23,95° (LANDOLT). — $Na.NH_4.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,58 (MITSCHERLICH

288), = 1,587 (SCHIFF). $[\varrho]_D$ = 32,65° (LANDOLT). 100 Thle. einer wässrigen bei 0° halten 21,2 Thle. krystallisirtes Doppelsalz (PASTEUR, J. 1849, 309). Hemiëdrie stalle und Bildung derselben aus traubensaurem Ammoniaknatrium: PASTEUR. Aus einer gten Lösung des letzteren Salzes wird durch einen Krystall von rechtsweinsaurem Ammoniak- dieses Salz ausgeschieden. Nimmt man einen Krystall vom Doppelsalz der Linkswein- wird linksweinsaures Ammoniaknatrium abgeschieden (GERNEZ, J. 1866, 404). — $Na.Li.C_4H_4O_6$ (DULK). — $K_2.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN, A. 64, 358). Monokline Krys- STEUR; MARIGNAC, J. 1855, 472). RAMMELSBERG (J. 1855, 472) erklärt die Krystalle bisch. Spec. Gew. = 1,973 (SCHIFF), = 1,960 (BUIGNET). Spec. Gew. der wässrigen bei 19,5° (KREMERS):

sserhaltigen Salzes 0 Thln. Lösung	5	15	25	35	45	55	65
Spec. Gew.	1,032	1,097	1,170	1,249	1,335	1,426	1,533

der wässrigen Lösung: LEGRAND, A. 17, 35. Löslich in 0,75 Thln. Wasser von 2°; Thln. bei 14°; in 0,63 Thln. bei 23°; in 0,47 Thln. Wasser bei 64° (OSANN). $[\varrho]_D$ = 28,48° T). — Wird in der Medicin angewandt. — $KH.C_4H_4O_6$ (*Weinstein*). *Vorkommen.* In trauben und Tamarinden. — *Darstellung.* Der beim Gähren des Mostes sich absetzende ist stark verunreinigt. Durch Lösen in heißem Wasser, Zusatz von Thon und Klären mit wird er gereinigt. Er enthält dann noch weinsauren Kalk, von dem man ihn durch Um- iren aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser befreit. Oder man behandelt ihn mit Soda die Lösung mit verd. Schwefel- oder Salzsäure. — Rhombische Krystalle (SCHABUS, 377). Spec. Gew. = 1,943 (SCHABUS), = 1,973 (SCHIFF), = 1,956 (BUIGNET). 100 Thle. ösen:

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
,32	—	0,40	—	0,57	—	0,90	—	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,70	6,90
244	0,300	0,370	0,453	0,553	0,670	0,805	0,960	1,130	—	—	—	—	—	—
141	0,175	0,212	0,253	0,305	0,372	0,460	0,570	0,710						

LLUARD, J. 1864, 94; II nach CHANCEL, J. 1865, 830. Nr. III giebt die Löslich- Weinsteins in Wasser mit 10,5 % Alkohol an, nach CHANCEL. Nach KISSEL (Fr. 8, 410) 1 Thl. Weinstein in 230,1 Thl. Wasser von 10°; in 203, 1 Thl. von 15°; in 162,1 22°; — 1000 ccm einer Lösung in 6procentigem Alkohol halten bei 12° 3,14 g : in 8procentigem Alkohol 2,781; in 9procentigem 2,647; in 10procentigem 2,489; in tigem 2,253 g Weinstein. Weinsäure vermindert die Löslichkeit in 10procentigem Alkohol , Essigsäure sehr wenig. — $[\varrho]_D$ = 22,61 (LANDOLT). — Anwendung des Weinsteins: Medicin (Cremor tartari), Färberei, zum Verzinnen, Darstellung von schwarzem und Fluss. — $K.NH_4.C_4H_4O_6$. Monokline Krystalle (DULK; DUMAS, PIRIA). Spec. Gew. = 1,700 . — $[\varrho]_D$ = 31,11° (LANDOLT). — $K.Li.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Rhombische Krystalle OVICH, J. 1860, 251). — $K.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (*Seignettesalz, Rochellesalz*). 672 vom Apotheker Seignette in Rochelle entdeckt. Große rhombische Säulen. w. = 1,767 (SCHIFF) = 1,790 (BUIGNET). Das krystallisirte Salz löst sich in 1,70 asser von 6° (FRESENIUS, A. 53, 234). Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 19,5° s)

wasserhaltigen Salzes 100 Thln. Lösung	5	10	20	30	40	50	55
Spec. Gew.	1,025	1,050	1,105	1,162	1,224	1,287	1,321

,67° (LANDOLT). — Anwendung: in der Medicin (gelindes Abführmittel). — $Rb.H.C_4H_4O_6$ J. 1862, 122). Rhombische Prismen (COOKE, J. 1864, 390). Löslich in 84,5 Thln. on 25° und in 8,5 Thln. siedendem Wasser (Trennung des Cäsiums vom Rubidium). — $H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Krystalle (PICCARD, J. 1862, 125). — $Cs.H.C_4H_4O_6$ (ALLEN). he Krystalle (COOKE). Löslich in 10,3 Thln. Wasser von 25° und in 1,02 Thln. Wasser.

$_4H_4O_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle (ATTERBERG, B. 21, 162); — $Be.K_2.C_4H_2O_6$ + OCZYNSKI, Z. 1871, 277). Durch Kochen von Weinstein mit Beryllerdehydrat. — Prismen. $H_4O_6 + 4H_2O$ (DULK). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,81 Thle. Salz. $[\varrho]_D$ = 35,86° r). — $MgH.(C_4H_4O_6)_2$ (DULK). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 1,893 Thle. Salz. — $O_6 + 3H_2O$. Aus Magnesialösung, Weinsäure und überschüssigem Ammoniak (MAYER. 66). — Krystallpulver, löslich in 4100 Thln. kaltem, reinem oder ammoniakhaltigem eichter in Ammoniaksalzen. — $Mg.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 10H_2O$ (DULK), Monokline Krys- $Mg.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$ (DULK). — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. *Vorkommen.* In den Sen- n, Weintrauben. — Krystallpulver oder rhombische Oktaeder. 1 Thl. löst sich in 350 henden, und in 1210 Thln. kalten Wassers (CASSELMANN, J. 1855, 475); 1 Thl. des tigen Salzes löst sich in 352 Thln. siedenden Wassers und in 6265 Thln. Wasser von

15° (MOHR, *J.* 1865, 393). Leicht löslich in kalter Kali- oder Natronlauge, daraus beim Kochen niederfallend. Löslich in weinsauren Alkalien und in Ammoniaksalzen (BRETT, *A.* 23, 133). — Weinsteinlösung setzt sich beim Digeriren mit Gyps nach der Gleichung um: $CaSO_4 + KH.C_4H_4O_6 = Ca.C_4H_4O_6 + KHSO_4$ (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1865, 829). (Gypsen des Mostes: CHANCEL, *J.* 1865, 830). — $Ca(HC_4H_4O_6)_2$ (DULK). Rhombische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,71 Thle. Salz. — $Sr.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Löslich in 147,8 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). Krystallisirt mit $3H_2O$ monoklin (MARIGNAC, *J.* 1859, 286). — $Sr(NH_4)_2.(C_4H_4O_6)_2 + 12H_2O$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $SrNa_2.(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. Löslich in 1,4 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). — $Sr.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Ba.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Das anfangs amorph niederfallende Salz löst sich in 83 Thln. Wasser. Es wird bald krystallinisch und löst sich dann in 1300 Thln. Wasser (VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1859, 288). — $Ba.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK); — $Ba.K_2.(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Aus Zinkacetat und Weinsäure (SCHIFF, *A.* 125, 146) oder beim Kochen von Weinsäure mit Zink (FRISCH, *J.* 1866, 401). — Krystallmehl. — $Zn_2.C_4H_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Durch längeres Kochen von Zink, Weinsäure und Kalilauge und Neutralisiren mit Salpetersäure (FRISCH). — Pulver, unlöslich in Wasser, Weinsäure und Ammoniaksalzen.

$Na(BO).C_4H_4O_6$; — $Na_2(BO)C_4H_3O_6$; — $Na_2(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE, *J.* 1869, 540). — $K(BO).C_4H_4O_6$. Durch Sättigen von Weinstein mit Borsäure (SOUBEIRAN; DUVE). Giebt beim Neutralisiren mit Potasche $K_2(BO).C_4H_3O_6$ (bei 120°) (DUVE). — $K_2(BO)_2.C_4H_2O_6$ (bei 120°). Aus $K_2.C_4H_4O_6$, Borsäure und Weingeist (DUVE). — $K_2(BO).C_4H_3O_6 + Na(BO).C_4H_4O_6$ (DUVE). Der officinelle Boraxweinstein (Tartarus boraxatus) wird durch Eindampfen einer mit Weinstein versetzten Boraxlösung erhalten. Derselbe ist augenscheinlich ein Gemenge. — $Ba(BO).C_4H_3O_6$ (bei 100°); $Ba(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE). — $Yt(C_4H_4O_6)_2(OH) + 3H_2O$ (?) (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 290). $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$ (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). — $Tl_2.C_4H_4O_6$; — $Tl.H.C_4H_4O_6$. Weniger leicht löslich als das neutrale Salz (KUHLMANN, *A.* 126, 77). — $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 3H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 202); hält $9H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128). — $Th_3(C_4H_4O_6)_4(OH)_4 + 5H_2O$ (?) (CLÈVE, *Bl.* 21, 122); — $Th_2.K_2(C_4H_4O_6)_3$ (CLÈVE). — $Sn.C_4H_4O_6$. In Wasser lösliche Krystalle (BOUQUET, *A.* 64, 278). — $Pb.C_4H_4O_6$. Aus Bleiacetat oder -nitrat und Weinsäure (BERZELIUS). — Krystallpulver; spec. Gew. = 3,871 (ROSE). — $Pb_2.C_4H_2O_6 + H_2O$. Beim Kochen der Lösung des Salzes $Pb.C_4H_4O_6$ in Ammoniak (ERDMANN, *A.* 21, 14). Entsteht auch bei 8—12stündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (HEINTZ, *J.* 1860, 261; FRISCH, *J.* 1866, 400). Verliert bei 130° das Krystallwasser (SCHIFF, *J.* 1862, 304). Völlig unlöslich in Wasser, Essigsäure, Ammoniaksalzen, leicht löslich in Kalilauge. — $Pb_3(C_4H_3O_6)_2$. Bei 3—4stündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (FRISCH).

$(NH_4)(AsO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung:* Durch Lösen von As_2O_3 in kochendem $NH_4.HC_4H_4O_6$ (MITSCHERLICH; WERTHER, *J. pr.* 32, 409). Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1859, 286). — $2[Sr(AsO)_2(C_4H_4O_6)_2] + NH_4.NO_3 + 12H_2O$. Große rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $(SbO)_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. Man fällt die Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Alkohol (BERZELIUS). — Körniger Niederschlag. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Geht bei 190° in $Sb(SbO).C_4H_2O_6$ über. — $Sb.(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6) + 3H_2O$. (?) Beim Abdampfen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure (PELIGOT, *A.* 64, 282). Rhombische, zerfließliche Krystalle. Geht bei 160° in $Sb(C_4H_3O_6)$ über. (?) — Eine isomere (?) Verbindung entsteht beim Zerlegen des Antimonoxydbaryums durch H_2SO_4 (CLARKE, STALLO, *B.* 13, 1788). Die Lösung dieser Verbindung scheidet beim Erwärmen $Sb(OH)_3$ ab. — $NH_4(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (DUMAS, PIRIA). Krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2}H_2O$ (BERLIN, *A.* 64, 359). — $Na.(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (DUMAS, PIRIA). — $K.(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O = KO.Sb(C_4H_4O_6) + \frac{1}{2}H_2O$ (CLARKE, STALLO). (Brechweinstein, Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus.) *Darstellung.* Man digerirt 4 Thle. arsenfreies Antimonoxyd (durch Fällen von $SbCl_3$ mit Wasser und Digeriren des Niederschlages mit Soda bereitet) mit 5 Thln. kalk- und eisenfreiem Weinstein und 50 Thln. Wasser. — Rhombische Oktaeder. Verliert bei 100° das Krystallwasser (LIEBIG, *A*, 26, 132) und geht bei 200—220° in $K.Sb.C_4H_2O_6$ über (DUMAS, PIRIA). Hierbei tritt keine Veränderung der Weinsäure ein. Das getrocknete Salz ist $\begin{matrix}CO_2K.C_2H_2O_2 \\ CO_2\end{matrix}\!\!\!>Sb$ (SCHIFF). Spec. Gew. = 2,607 (SCHIFF), = 2,588 (BUIGNET). Löslich in 19 Thln. Wasser bei 8,7°; in 12,6 Thln. bei 21°; in 8,2 Thln. bei 31°; in 5,5 Thln. in 50°; in 3,2 Thln. bei 75° (BRANDES). Unlöslich in Weingeist. — $K(SbO).C_4H_4O_6 + C_4H_6O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (KNAPP, *A.* 32, 76); — $K(SbO).C_4H_4O_6 + 3KH.C_4H_4O_6$ (KNAPP). — $2K(SbO).C_4H_4O_6 + Na.NO_3$ (MARTENSON, *J.* 1869, 539). — $Rb.(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ isomorph mit Brechweinstein (GRANDEAU, *J.* 1863, 184). — $Be_3Sb_2.(C_4H_2O_6)_3$ (TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 277). — $4Ca(SbO)_2.(C_4H_4O_6)_2 + Ca(NO_3)_2 + 6H_2O$ (MARIGNAC, *J.* 1859, 287). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ (KESSLER, *A.* 68, 334). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + Sr(NO_3)_2 + 12H_2O$ (KESSLER). Krystallisirt hexagonal (MARIGNAC). — $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN). — $Cd.(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 328). — $Pb.(SbO)(C_4H_4O_6) + 4H_2O$ (DUMAS, PIRIA). — $Bi_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (SCHNEIDER, *A.* 88, 260); — $Bi.K.C_4H_2O_6$ (bei 100°) (SCHWARZ

A. 61, 244). Giebt beim Fällen mit Wasser ein basisches Salz, $BiK.C_4H_2O_6 +$ H_2O_6 (bei 200°) (FRISCH, *J.* 1866, 401).
$H_4O_6)_2(OH)_2$ (SCHIFF, *A.* 124, 171); — $K(CrO).C_4H_4O_6 + 3^1/_2H_2O$ (MALAGUTI, *A.* — $Di_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). — $UrO.(C_4H_4O_6)$ (?) (RAMMELSBERG,); — $(UrO_2).C_4H_4O_6 + 3H_2O$ (PELIGOT, *A.* 56, 231); — $K_2.(UrO_2)(C_4H_4O_6)_2$ (bei 200°) . 1866, 401). — $(SbO)_2(UrO_2).C_4H_4O_6 + 8H_2O$ (PELIGOT). — $Mn.K_2.(C_4H_4O_6)_2 + xH_2O$(?) *J.* 1854, 396). — $(MnO.)K.(C_4H_4O_6) + 4H_2O$ (DESCAMPS, *Z.* 1870, 317). — $Fe.C_4H_4O_6$. Wasser von 15,6° lösen, 0,877 Thle. Salz (DULK, *A.* 2, 62). *Darstellung:* MÉHU, *J.* — $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$ (DULK). Verhalten: LUDWIG, *J.* 1861, 434. — $(FeO)_2.(NH_4)_2.(C_4H_4O_6)_2$) (MÉHU). — $(FeO).K.C_4H_4O_6$ (bei 100°) (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 204). — I_2O_6 (?) und andere Salze: WITTSTEIN, *Berz., J.* 25, 336. — Der officinelle, zu n benutzte Eisenweinstein (Tartarus ferratus, Tartarus martiatus) wird durch von Weinstein mit Eisenfeilspänen und Wasser bereitet. Er ist wahrscheinlich wein-:isenoxydulkalium. — $Ni.K_2(C_4H_4O_6)_2$ (bei 100°) (FABIAN, *A.* 103, 248). — $+ 3H_2O$. Durch Fällen von Kupferlösung mit neutralem weinsaurem Alkali (DUMAS, Iellgrünes Pulver, löslich in 310 Thln. kochenden und 1715 Thln. kalten Wassers , *A.* 52, 301). — Aus der Lösung des Salzes in Ammoniak scheidet sich die amorphe g $Cu.C_4H_4O_6 + 4NH_3$ ab. Diese Verbindung geht bei 110° in $Cu.C_4H_4O_6 + 2NH_3$ und n $Cu.C_4H_4O_6$ über (SCHIFF, *A.* 123, 46). — $Cu_2.C_4H_2O_6 + Cu.Na_2.C_4H_2O_6 + 7H_2O$). — Weinsaures Kupferoxydkali und Chlor: MILLON, *J.* 1862, 216. — $Ag.(SbO)C_4H_4O_6$ 'IRIA, *A.* 44, 90).

ısäuremethylester $C_6H_{10}O_6 = (CH_3)_2.C_4H_4O_6$. *Darstellung.* Ein kaltgehaltenes gleicher Theile Weinsäure und Holzgeist wird mit HCl gesättigt, durch die nach n abgegossene Flüssigkeit trockne Luft geleitet und der Rückstand, unter stark tem Druck, auf 100° erwärmt. Das Zurückbleibende wird noch zweimal in Weise mit Holzgeist und HCl behandelt und der gebildete Ester endlich im fraktionirt. (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1176). — Krystallinisch. Bleibt sehr sig. Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Siedep.: 280°; 23 mm. Spec. Gew. = 1,3403 bei 15° (im flüssigen Zustande). Rechtsdrehend. 1,83 flüssig (*B.* 13, 1538).

ıylweinsäure $C_5H_8O_6 = CH_3.H.C_4H_4O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Wein- Holzgeist (GUERIN, *A.* 22, 248). — Säulen. — $K.CH_3.C_4H_4O_6$ (GUERIN; DUMAS, 44, 83); — $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)_2$ (GUERIN; DUMAS, PELIGOT).

ylester $C_8H_{14}O_6 = (C_2H_5)_2.C_4H_4O_6$. *Darstellung.* Wie bei Methylester (AN- PICTET; vgl. LANDOLT, *A.* 189, 324). — Flüssig. Siedep.: 280°; 162° bei 19 mm Spec. Gew. = 1,2097 bei 14° (A., P.); 1,1989 bei 20° (L.). $[\alpha]_D = +7,47$ (A. , 1538). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters Alkohol entsteht äthylweinsaures Natrium und wenig einer Säure $C_6H_8O_5$(?) , EGHIS *Z.* 7, 150). Verhalten einer Benzollösung des Esters gegen Natrium: *A. Spl.* 5, 293.

ıylweinsäure $C_2H_5.H.C_4H_4O_6$. *Darstellung:* Man lässt die Lösung von Weinsäure viel kochenden absoluten Alkohols in einer Retorte bei 60—70° auf $^2/_3$ verdunsten, mit Wasser und läßt freiwillig krystallisiren (GUERIN). — Schiefe, rhombische, sehr he Säulen. Schmelzp.: 90°. — $K.C_2H_5.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen, löslich in . Wasser von 23,5°. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Säulen, löslich hln. Wasser von 23°; in 0,78 Thln. kochendem. Unlöslich in absol. Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. schwer löslich in kaltem Wasser (PETRIEW, EGHIS). — $Ag.\bar{A}$. (GUERIN).

nalpropylester $C_{10}H_{18}O_6 = (C_3H_7)_2.C_4H_4O_6$. Flüssig. Siedep.: 303°; 181° ım. Spec. Gew. = 1,1392 bei 17°. $[\alpha]_D = +12,09$ (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.*

nylweinsäure $C_5H_{11}.H.C_4H_4O_6$. *Bildung.* 150 Thle. Weinsäure und 88 Thle. :erden einige Tage bei 130° digerirt (BREUNLIN, *A.* 91, 314; vgl. BALARD, *A.* — Warzen, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, sehr schwer in Wasser. $_4H_4O_6 + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

:erinweinsäure $C_7H_{12}O_8 = C_3H_5(OH)_2.C_4H_4O_4(OH)O$. *Bildung.* Bei 40stün- hitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin auf 100° (DESPLATS, *J.* 1859, 500). ische Säure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich.

:erindiweinsäure $C_{11}H_{16}O_{13} = C_3H_5(OH).(C_4H_4O_4)_2(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei em Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin und einer gewissen Menge uf 100° (DESPLATS). — Zweibasische Säure.

glycerindiweinsäure $C_{11}H_{14}O_{12} = C_3H_5(C_4H_4O_4)_2(OH)O_2$. *Bildung.* Aus e und Glycerin bei 140° (D.). — Einbasisch.

Glycerintriweinsäure $C_{15}H_{22}O_{19} = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)_3(OH)_4O_2$. *Bildun* 1 Thl. Glycerin und 20 Thln. Weinsäure bei 140° (D.). — Vierbasisch.

Erythritweinsäure $C_{12}H_{18}O_{14} = C_4H_6(OH)O_2(C_4H_4O_4)_2(OH)_3$. *Bildung.* A thrit $C_4H_{10}O_4$ und Weinsäure bei 100°. (BERTHELOT, *A. ch.* (3) 54, 84). — Drei Säure. — $Ca_3(C_{12}H_{15}O_{14})_2 + 3H_2O$.

Quercitweinsäure $C_{22}H_{32}O_7$. *Bildung.* Aus Quercit und Weinsäure b *Darstellung.* Wie bei Mannitweinsäure (BERTHELOT, Chim. org. 2, 220). — Ca.($+ 2H_2O$ (bei 110°).

Pinitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pinit mit W auf 110—120° (BERTHELOT). — $Ca_3.C_{30}H_{30}O_{35}$ (bei 110°).

Mannitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen gleich Mannit und Weinsäure im offenen Gefäfse auf 100—120° (BERTHELOT, *A. ch* 330). Man behandelt das Produkt mit Wasser und $CaCO_3$ in der Kälte, filtrirt aus dem Filtrat durch Alkohol das Calciumsalz. — Die freie Säure zerfällt beim mit Wasser allmählich in Weinsäure und Mannit. Die Salze spalten sich beim mit Aetzkalk in Weinsäure und Mannitan, resp. Mannit.

$C_{30}H_{30}O_{35}.Mg_3.4MgO + 30H_2O$. — $C_{20}H_{30}O_{35}.Ca_3 + 6H_2O$. Weifses Pulver, leic in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dulcitweinsäure $C_{14}H_{20}O_{15}$. *Darstellung.* Wie Mannitweinsäure (BERTI 1857, 506). — $Ca(C_{14}H_{19}O_{15})_2 + 4H_2O$ (bei 110°).

Glukosediweinsäure $C_{14}H_{18}O_{15}$. *Bildung.* Aus Rohrzucker und V (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 295). — $C_{14}H_{16}O_{15}.Ca + H_2O$.

Glukosetetraweinsäure $C_{22}H_{26}O_{25}$. *Vorkommen.* In den reifen Tra (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 78). — *Darstellung.* Durch 1—2tägiges Erhitzen gleich Glukose und Weinsäure auf 120°. — $C_{22}H_{22}O_{25}.Mg_2.2MgO + 5H_2O$ (bei 110°). — $C_{22}H_{22}O_{25}$ (bei 110°). — $C_{22}H_{24}O_{25}.Pb$ (bei 110°).

Milchzuckerweinsäure. Unter nicht genau festgestellten Umständen erh THELOT (*A. ch.* [3] 54, 82) 2 verschiedene Säuren. Dieselben entsprechen wohl n Milchzucker, sondern dessen Umwandlungsprodukten (Glukose oder Galaktose).

1) $C_{22}H_{36}O_{28}.Ca_3 + 4H_2O$ (bei 110°). — 2) $C_{17}H_{24}O_{19}.Ca + H_2O$ (bei 110°). FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt.

Weinsaures Asparagin krystallisirt leicht (Unterschied von Linksw (PASTEUR, *J.* 1853, 419).

Salpetersaure Weinsäure (Nitroweinsäure) $C_4H_4N_2O_{10} = C_2H_2(NO_3)$ *Darstellung.* Man löst pulverisirte Weinsäure in 4½ Thln. rauchender Salpetersäure die Lösung mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und trocknet den kleisterigen Nieder porösen Platten. Zur Reinigung löst man die Säure in lauwarmem Wasser, erkä auf 0° und krystallisirt sie dann noch aus Aether um (DESSAIGNES, *A.* 82, 362; D 10, 1789) — Seidenartige, sehr unbeständige Krystalle. Die wässerige Lösung sich schon einige Grade über 0°, dabei CO_2 und NO entwickelnd und in O und Tartronsäure $C_3H_4O_5$ übergehend. Die Lösung der Nitroweinsäure in Alkohol ist beständiger. Beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. 0,925) entsteht säure (DEMOLE). — Von Schwefelammonium wird Nitroweinsäure in Weinsä geführt. — $NH_4.H.C_4H_2N_2O_{10}$. — $Ag_2.C_4H_2N_2O_{10} + H_2O$ (DESSAIGNES, *J.* 1857, 3

Nitroweinsäureester $C_8H_{12}N_2O_{10} = (C_2H_5)_2.C_4H_2(NO_2)_2O_6$. *Bildung.* Du von Weinsäureester in einem Gemisch von starker Salpetersäure und Vitriolöl u mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 45—4 Gew. bei 15° (im flüssigen Zustande) = 1,2778. Wird von Alkalien (oder Schwefelam in Salpetersäure, Weinsäure und Alkohol zerlegt.

Acetylweinsäureester $C_{10}H_{16}O_7 = (C_2H_5)_2.C_4H_3(C_2H_3O)O_6$. *Bildung.* A säureester und 1 Mol. Chloracetyl (PERKIN, *A. Spl.* 5, 283). — Oel, schwerer a und darin etwas löslich. Nicht unzersetzt flüchtig.

Diacetylweinsäure $C_8H_{10}O_8 = H_2.C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Bei anh Kochen von Weinsäure mit (3 Thln.) Chloracetyl entsteht Diacetylweinsäu drid $C_8H_8O_7$ (PILZ, *J.* 1861, 368; PERKIN, *A. Spl.* 5, 287). Dieses bildet pri Krystalle. Schmelzp.: 135° (PILZ), 126—127° (PERKIN), 125—129° (ANSCHÜTZ *B.* 13, 1178). Zersetzt sich beim Sieden. Leicht löslich in Alkohol und Aethe löslich in Benzol; die Lösung ist stark rechtsdrehend. Löst sich langsam i dabei in Diacetylweinsäure übergehend. Diese bildet ein zerfliefsliches Gu schon beim Kochen der wässrigen Lösung, rasch durch Erwärmen mit Kalilauge,

l Weinsäure gespalten wird. — Die Salze sind äußerst leicht löslich (PERKIN). ıngen der Säure und Salze sind linksdrehend.

$C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ca.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ba.C_8H_8O_8$ (bei 100°). Aeufserst liche, zerfließliche Nadeln. — $Cu.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ag_2.C_8H_8O_8$.

cetylweinsäureester $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Wein- und 2 Mol. Chloracetyl (WISLICENUS, *A.* 129, 187). — Trikline Prismen. ı.: 63,5°; 67° (PERKIN, *A. Spl.* 5, 285). Siedep.: 288,5° (corr.) bei 726,7 mm; ° (PERKIN). Löst sich etwas in Wasser, sehr leicht in Aether und kochendem Wird nur durch andauerndes Kochen mit Wasser etwas zersetzt, selbst Kali- wirkt erst nach mehrstündigem Kochen völlige Spaltung.

:inylweinsäureester $C_{20}H_{30}O_{14} = (C_2H_5)_4.(C_4H_3O_6)_2(C_4H_4O_2)$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und 1 Mol. Weinsäureester (PERKIN). — Nicht flüchtiges Oel. ht löslich in Alkohol und Aether.

nsäurechloralid $C_8H_4Cl_6O_8 = \begin{matrix} COO \\ CH.O \\ CH.O \\ COO \end{matrix} \begin{matrix} \rangle CH.CCl_3 \\ \\ \rangle CH.CCl_3. \end{matrix}$ *Bildung.* Beim Erhitzen von e mit Chloralanhydrid auf 150° (WALLACH, *A.* 193, 46). — Nadeln (aus $CHCl_3$). in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether. Nicht destillirbar.

nsäureamid $C_4H_8N_2O_4 = C_4H_4O_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Weinsäureester und ık (DEMONDESIR). — *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas in eine alkoholische on Weinsäureester bis zur Sättigung ein (GROTE, *A.* 130, 202). — Rhombische (PASTEUR, *J.* 1853, 416). Rechtsdrehend. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $_2O_4$ (?). Krystallinische Krusten, unlöslich in Wasser (G.). — Verbindet sich mit dem er (aktiven) Aepfelsäure zu einer gut krystallisirten Verbindung, die sich ıln. Wasser von 20° löst (PASTEUR).

:raminsäure $C_4H_7NO_5 = NH_2.C_4H_4O_4.OH$. *Bildung.* Beim Verdunsten eines Ge- on Weinsäureester und wässrigem Ammoniak (GROTE). Man erhält hierbei weiche ·nzen von weinsaurem Ammoniak und harte Krusten von tartraminsaurem ık, die man mechanisch trennt. — Die freie Säure ist ein Syrup.

$_4H_6NO_5)_2 + 6H_2O$. Große tetraëdrische Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich ıl. — $Ba(C_4H_6NO_5)_2 + 8H_2O$. — $Pb_3(C_4H_4NO_5)_2$.

ONDESIR will durch kurze Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureester feste ıinsäure erhalten haben, deren Krystalle nach PASTEUR (*J.* 1853, 416) rhom- d. Analysen sind nicht mitgetheilt; vielleicht ist DEMONDESIR's Körper Tartra- reester.

aweinsäure $C_4H_6O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Weinsäure (LAURENT, DT, *J.* 1847 8, 508; vergl. ERDMANN, *A.* 21, 9). — Glas- oder gummiartig, zer- Leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung giebt beim Verdunsten im Ex- Krystalle von Weinsäure. Zweibasisch. Die Salze gehen beim Umkrystallisiren em Wasser in Tartrate über.

$.H.C_4H_4O_6$. Blätter, leichter in Wasser löslich als Ammoniumditartrat. Fällt nicht . — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Körnig-krystallinisch.

ıydride der Weinsäure. a. **Ditartrylsäure** (Tartralsäure) $C_8H_{10}O_{11}$. *Bil-* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 140—150°. $2C_4H_6O_6 = C_8H_{10}O_{11} + H_2O$. *A.* 29, 144; 78, 308; — LAURENT, GERHARDT; SCHIFF, *A.* 125, 129). Bei m Erhitzen von Metaweinsäure mit Tartrelsäure auf 160—170° (SCHIFF). — äußerst zerfließlich. Löslich in Alkohol, nicht in Aether. Geht mit Wasser in ıg in Weinsäure über. Zweibasische Säure. Man erhält die Salze durch Ver- er Säure mit Acetaten und Fällen mit Alkohol oder auch durch Zusammen- n von Tartraten mit Tartrelsäure. Die Salze sind amorph, meist harzig; sie :i 150—160° in saure metaweinsaure, beim Erhitzen mit Wasser in saure wein- lze über.

te: SCHIFF. — Die Alkalisalze werden durch Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_8H_8O_{11}$. ılich in Wasser. — $Ba.C_8H_8O_{11}$. Schwerlöslich. — $Pb.C_8H_8O_{11}$. Unlösliches Pulver. H_8O_{11}. Leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich.

hylester $(C_2H_5)_2.C_8H_8O_{11}$ (SCHIFF). Aus Weinsäureester und Tartrelsäure bei Fettähnlich. Löslich in Weingeist, Aether und Wasser. Die wässrige Lösung on bei mittlerer Temperatur allmählich in Aethylweinsäure über.

rtrelsäure (lösliches Weinsäureanhydrid) $C_4H_4O_5$. *Bildung.* Beim Er- n Weinsäure auf 180° (FRÉMY; SCHIFF). — *Darstellung.* Man erhitzt Weinsäure

über freiem Feuer rasch, bis sie sich (in 6 Minuten) verdickt und zu einem Schwamme aufg hat (GERHARDT, LAURENT).

Zerfliefsliche Krystalle. Löslich in Weingeist. Geht beim Kochen mit Wasser in Ditartrylsäure und dann in Weinsäure über. Mit Alkalien in Berührung geh Säure sofort in Ditartrylsäure über. — Einbasische Säure. Die Salze werden au Säure durch Versetzen mit Acetaten und Fällen mit Alkohol erhalten. Die in W löslichen Salze gehen beim Lösen in Wasser in Ditartrylsäuresalze über, die unlösl (Ca-, Ba-, Cu-) Salze gehen dabei sofort in Metaweinsäuresalze über.

Salze: SCHIFF. — $Ca(C_4H_3O_5)_2$. — $Ba(C_4H_3O_5)_2$. — $Pb(C_4H_3O_5)_2$. — $Cu.(C_4H_3O_5$

c. **Unlösliches Weinsäureanhydrid** $C_4H_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von W säure auf 180°, bis sie unschmelzbar wird. Oder: man erhitzt 15—20 g Weinsäu einer Schale auf freiem Feuer, bis sie nach 4—5 Minuten aufgebläht erscheint, un hitzt dann einige Augenblicke auf 150° (FRÉMY). — Pulver, unlöslich in Alkohol Aether. In Wasser löst es sich anfangs nicht, rasch in kochendem, dabei in Tartrel Ditartrylsäure und schliefslich in Weinsäure übergehend. Verhalten gegen Essigs anhydrid: SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 439.

2. **Linksweinsäure.** *Bildung.* Das traubensaure Natronammoniak spaltet sich Krystallisiren in das Doppelsalz der Rechts- und Linksweinsäure, die man mecha trennt. Jede Art von Krystallen wird für sich in Wasser gelöst, mit Bleizucker g und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (PASTEUR, *A. ch.* [3] 28, 56).

Die Linksweinsäure gleicht völlig der Rechtsweinsäure. Sie hat dasselbe specif Gewicht, dieselbe Löslichkeit und Krystallform, nur erscheinen die Krystalle der L weinsäure wie das Spiegelbild jener der Rechtsweinsäure. Die Linksweinsäure ist gegengesetzt pyroelektrisch und dreht, in Wasser gelöst, die Polarisationsebene des Li genau so viel nach links, wie eine gleichstarke Lösung der Rechtsweinsäure nach r Mischt man concentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Linkswein so scheidet sich, unter Wärmeentwickelung, Traubensäure ab.

Die linksweinsauren Salze haben die gleiche Zusammensetzung (Wassergel verhalten sich völlig wie die Salze der Rechtsweinsäure und zeigen nur entgeg setzte Hemiëdrie, Pyroelektricität und Rotation. Eine übersättigte Lösung von li weinsaurem Natronammoniak krystallisirt nicht bei Berührung mit einem Kr des rechtsweinsauren Salzes (GERNEZ, *J.* 1866, 400). Das saure Ammoniaksalz der L weinsäure verbindet sich nicht mit dem sauren Ammoniaksalz der (aktiven) Aepfel (PASTEUR, *J.* 1853, 418). Linksweinsäure giebt mit Asparagin keine krystallisirte bindung. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man überhaupt beim Verhalten der b Weinsäuren gegen optisch-aktive Substanzen. So ist das Cinchoninsalz der Re weinsäure $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_6 + 4H_2O$ zusammengesetzt und leicht löslich in absol Alkohol. Das entsprechende Salz der Linksweinsäure ist $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$ als löslich 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR).

Linksweinsäureamid $C_4H_4O_2(NH_2)_2$ verbindet sich mit dem Amid der ak Aepfelsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich in we 3 Thln. kalten Wassers löst.

3. **Traubensäure** $C_4H_6O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* Zuweilen im Traubensaft. Wi Weinsäurefabriken häufig als Nebenprodukt erhalten. Beim Umkrystallisiren des r Weinsteins aus Wasser bleibt das löslichere saure, traubensaure Kalium in der Mutterl Wird diese, in bekannter Weise, (mit $CaCO_3$ und $CaCl_2$) auf Weinsäure verarbeite erhält man grofse durchsichtige Weinsäurekrystalle, durchsetzt mit milchweifsen N von Traubensäure. Da Weinsäure beim Behandeln mit Säuren, ja selbst durch W in Traubensäure übergeführt werden kann, so ist wohl anzunehmen, dass die Trau säure erst beim Verarbeiten der Weinsäure in den Fabriken gebildet wird und selte Traubensafte enthalten ist (JUNGFLEISCH, *Bl.* 21, 146). Bei Gegenwart von Tho erfolgt die Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure bedeutend leichter (JUNGFLE *Bl.* 30, 191). — *Bildung.* Die Traubensäure entsteht beim Erhitzen von rechts- linksweinsaurem Cinchonin auf 170° oder beim Erhitzen von Weinsäureester (TEUR, *J.* 1853, 422); bei mehrtägigem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure (DESSAI *J.* 1856, 463) oder mit Wasser (DESSAIGNES, *Bl.* 1863, 356). Auf diese Weise g nur einige Procente Weinsäure in Traubensäure über; erhitzt man 30 Stunden lang je Weinsäure mit 3—4 ccm Wasser auf 175°, so geht fast alle Weinsäure in Trauben über (JUNGFLEISCH, *Bl.* 18, 203). — Traubensäure entsteht bei der Oxydation von D Mannit, Schleimsäure (Milchzucker) (CARLET, *J.* 1860, 249; 1861, 367), Rohrzucker, l lose, Gummi (HORNEMANN, *J.* 1863, 381), Inulin (KILIANI, *A.* 205, 165) mit Salp säure. Schleimsäure, Levulose und Inulin geben nur Traubensäure, die anderen Zu

iefern daneben Weinsäure. — Bei der Oxydation von Fumarsäure $C_4H_4O_4$ mit [illegible]onlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 13, 2150; vrgl. TANATAR, *B.* 12, 2293). Beim [illegible]eln von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben inaktiver Weinsäure (PASTEUR, [illegible] 2, 242; JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 198; vrgl. KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 376; PERKIN, [illegible] *A.* 117, 130). Beim Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure. $C_2H_2O_2$ + [illegible] + 2HCl + 4H_2O = $C_4H_6O_6$ + 2NH_4Cl (STRECKER, *Z.* 1868, 216). Nach SCHOYEN [illegible] 168) entsteht beim Behandeln von blausaurem Glyoxal mit Alkalien eine zer[illegible]e Säure, die isomer mit Weinsäure ist, deren saures Kaliumsalz sich aber leicht [illegible]ser löst; vrgl. STAEDEL, *B.* 11, 1752. — Desoxalsäure $C_5H_6O_8$ zerfällt beim [illegible] mit Wasser in CO_2 und Traubensäure. $C_5H_6O_8$ = CO_2 + $C_4H_6O_6$ (LÖWIG). Die [illegible]e Säure entspricht ganz der natürlichen Säure, krystallisirt ebenfalls triklin und [illegible]heidet sich nur in den Winkelverhältnissen (KELLS, *J. pr.* [2] 26, 157).

— Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure sehr auffallend durch den [illegible]wassergehalt und die trikline Krystallform. Sie ist in Wasser weniger löslich als [illegible]ure: 1 Thl. der krystallisirten Säure löst sich in 4,84 Thln. Wasser von 20° (HOENL[illegible] *J. pr.* 89, 290); in 48 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,809) (WALCHNER). Trauben[illegible]allt die Lösungen der Kalksalze, selbst Gypswasser (Weinsäure nicht). Trauben[illegible]calcium löst sich nicht in Essigsäure; es löst sich in Salzsäure und wird daraus [illegible]Ammoniak sogleich wieder gefällt. (Unterschied von Weinsäure.) Es löst [illegible] Natronlauge und wird daraus beim Kochen gefällt. Traubensäure und trauben[illegible]salze sind optisch inaktiv. Beim Krystallisiren von traubensaurem Natronammoniak [illegible]er Spaltung in links- und rechtsweinsaures Salz ein. Die Krystalle zeigen ent[illegible]setzte Hemiëdrie. Aus einer übersättigten Lösung dieses Salzes kann durch einen [illegible] von rechts- oder linksweinsaurem Salz rechts- oder linksweinsaures Natronammoniak [illegible]ieden werden (GERNEZ, *Z.* 1866, 754). — Bringt man in eine, mit Spuren von [illegible]ten vermischte, Lösung von saurem traubensaurem Ammoniak einige Sporen von [illegible]um glaucum, so verschwindet die Rechtsweinsäure, und es bleibt nur Linksweinsäure [illegible] der Lösung (PASTEUR, *J.* 1860, 250). — Aus einer Lösung von traubensaurem [illegible]in krystallisirt zuerst rechtsweinsaures Chinicin; aus traubensaurem Cinchon[illegible] krystallisirt zuerst linksweinsaures Salz. — Das Verhalten der Traubensäure in der [illegible]nd gegen Reagenzien stimmt mit jenem der Weinsäure völlig überein.

[illegible]lze: FRESENIUS, *A.* 41, 1. Krystallform derselben: PROVOSTAYE, [illegible] 3, 129. [illegible] H_4O_6. Rhombische Säulen. — $NH_4 \cdot H \cdot C_4H_4O_6$. Monokline Krystalle, [illegible] in [illegible] Wasser von 20°. — $Na_2C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen, löslich in [illegible] Thln. Wasser [illegible] — $NaHC_4H_4O_6$ + H_2O. Monokline Krystalle, löslich in [illegible] Thln. Wasser von [illegible] [illegible] + 2H_2O. Monokline Krystalle (LANG, *J.* 1862, [illegible]); krystallisirt nach PASTEUR [illegible] 24, 453 rhombisch. 1 Thl. löst sich in 0,97 Thln. Wasser von [illegible]. — $KHC_4H_4O_6$ [illegible]öslich als Weinstein. 1 Thl. löst sich in 180 Thln. Wasser von 19° und in [illegible] Thln. [illegible] in 14,3 Thln. von 100°. — $NaKC_4H_4O_6$ + 3H_2O. Rhombische Tafeln, [illegible] [illegible]wasserfreies Salz löst sich in 2,11 Thln. Wasser von 6° (FRESENIUS, *A.* [illegible]). Nach [illegible] *J.* 1850, 380 sind die Krystalle triklin. — $MgC_4H_4O_6$ + 5H_2O. Löslich in 120 Thln. [illegible] — $CaC_4H_4O_6$ + 4H_2O. Krystallpulver oder kleine Nadeln. — $SrC_4H_4O_6$ + 4H_2O. [illegible] H_4O_6 + 2½H_2O. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 2000 Thln. kochendem [illegible] — $CdC_4H_4O_6$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — Thalliumsalz: KUHLMANN, PROVOSTAYE, [illegible] 77 und 79. — $PbC_4H_4O_6$ bei 100° (BERZELIUS). — $Pb_2C_4H_2O_6$ (KERL, *J.* 1862, [illegible]). — $Sb_2O \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6$ + [illegible] H_2O. Löslich in 20,62 Thln. Wasser von 21° (WERTHER). — $SbO \cdot Na \cdot C_4H_4O_6$ + 2½H_2O. Löslich in 13,9 Thln. Wasser von [illegible]. [illegible] $C_4H_4O_6$ + 2½H_2O. Löslich in 7,90 Thln. Wasser von 20° (WERTHER). — $SbO \cdot K \cdot C_4H_4O_6$ [illegible] LIEBIG, *A.* 26, 139). — $MnC_4H_4O_6$ + H_2O. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. [illegible] H_4O_6 + [illegible] H_2O. — $CuC_4H_4O_6$ + 2H_2O. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas [illegible] kochendem. — $CuNa_2(C_4H_4O_6)_2$ + 3H_2O (WERTHER). — $Ag_2C_4H_4O_6$. Krystallschuppen, [illegible]löslich in Wasser als weinsaures Silber (LIEBIG, REDTENBACHER, [illegible]).

[illegible]thylester $(CH_3)_2C_4H_4O_6$. *Darstellung.* Wie Weinsäuremethylester (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1178). Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Siedep.: 282°.

[illegible]thyltraubensäure $CH_3 \cdot H \cdot C_4H_4O_6$ (GUÉRIN, *A.* 22, 252). Krystallisirt in Säulen. [illegible] leicht löslich in kaltem Wasser. — $K \cdot CH_3 \cdot C_4H_4O_6$ + [illegible] H_2O. — $Ba(CH_3 \cdot C_4H_4O_6)_2$ + [illegible] H_2O.

[illegible]thylester $(C_2H_5)_2C_4H_4O_6$ (DEMONDESIR, *J.* 1851, 515).

[illegible]thyltraubensäure $C_2H_5 \cdot H \cdot C_4H_4O_6$ (GUÉRIN). Schiefe rhombische Säulen. Zer[illegible] — $K \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_4O_6$ + H_2O. — $Ba(C_2H_5 \cdot C_4H_4O_6)_2$ + 2H_2O. — $Ag \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_4O_6$.

[illegible]rotraubensäure $C_4H_4(NO_2)_2O_6$ (DESSAIGNES, *J.* 1857, 296). Feine Prismen, un[illegible]löslich in absolutem Alkohol. Wird von Schwefelammonium in Traubensäure [illegible]hrt.

Diacetyltraubensäureanhydrid $C_8H_8O_7 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Traubensäure und Chloracetyl (PERKIN, *A. Spl.* 5, 289). — Krystalle. Schmelzp.: 126° (P.); 122—123° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Inaktiv. Geht durch Wasser in Diacetyltraubensäure über, die sich ganz wie Diacetylweinsäure verhält.

Acetyltraubensäureester $C_{10}H_{16}O_7 = (C_2H_5)_2.C_4H_3(C_2H_3O)O_6$. *Bildung.* Aus Traubensäureester und 1 Mol. Chloracetyl (PERKIN). — Oelig.

Diacetyltraubensäureester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2.C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Aus Traubensäureester und 2 Mol. Chloracetyl (PERKIN). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 50,5°. Siedet bei 298° unter schwacher Zersetzung.

4. **Inaktive Weinsäure** (Mesoweinsäure) $C_4H_6O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170°, neben Traubensäure (PASTEUR, *J.* 1853, 423). Löst man das Produkt in Wasser, so wird durch $CaCl_2$ sofort traubensaurer Kalk gefällt, das Filtrat giebt nach 24 Stunden eine neue Fällung von inaktivem weinsaurem Kalk. — Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit Wasser oder Salzsäure entstehen wenig Traubensäure und inaktive Weinsäure (DESSAIGNES, *Bl. p.* [1863] 5, 356). Leichter erhält man die inaktive Weinsäure durch 2tägiges Erhitzen von je 30 g Weinsäure (und Traubensäure) mit 4 ccm Wasser auf 165°. Der Röhreninhalt giebt beim Verdunsten zunächst Krystalle von Traubensäure. Den Rest verwandelt man in das saure Kaliumsalz, Weinstein und Kaliumditartrat scheiden sich aus, während das sehr leicht lösliche saure Kaliumsalz der inaktiven Säure gelöst bleibt (JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 101). — Inaktive Weinsäure entsteht ferner bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{12}O_6$ (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 245) oder von Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ (PRZIBYTEK, *Ж* 12, 209) mit verdünnter Salpetersäure; beim Zerlegen von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben Traubensäure) (s. d.). — Bei der Oxydation von Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ durch verdünnte, kalte Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 14, 713; vrgl. TANATAR, *B.* 13, 1383). — Die Säure aus Erythrit liefert ganz andere Salze wie die Säure aus Maleïnsäure, Dibrombernsteinsäure u. s. w. und dürfte daher mit dieser nicht identisch sein.

Die inaktive Weinsäure gleicht sehr der Traubensäure. Wie diese hält sie 1 Mol. Krystallwasser; löst sich in 0,8 Thln. Wasser von 15°, schmilzt bei 140°. Sie krystallisirt in rektangulären Tafeln. Sie fällt nicht Gypslösung. Das saure Ammoniak- und Kaliumsalz sind in Wasser viel löslicher als jene Salze der Wein- oder Traubensäure. Ihr Natronammoniaksalz kann nicht in rechts- und linksweinsaures Salz gespalten werden. Erhitzt man inaktive Weinsäure auf 200°, bis $^1/_3$ der Säure zersetzt ist, so hält der Rückstand Traubensäure (DESSAIGNES, *A.*, 136, 212); dasselbe geschieht, wenn man die Säure mit wenig Wasser auf 175° erhitzt (JUNGFLEISCH).

Salze: DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 246. — TANATAR. — Das saure und das neutrale Kaliumsalz sind amorph und in Wasser sehr leicht löslich (T.). — $K.C_4H_5O_6$. Kleine Nadeln (PRZIBYTEK). — $Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Wird eine salzsaure Lösung des Salzes mit soviel NH₃ versetzt, dass keine Fällung entsteht, so scheiden sich nach 12—15 Stunden charakteristische würfelförmige, kleine Krystalle aus. 1 Thl. des Salzes löst sich in 600 Thln. siedenden Wassers (KEKULÉ, ANSCHÜTZ). Unlöslich in Essigsäure. — Hält $8H_2O$; löst sich leicht in Essigsäure und krystallisirt daraus in Blättchen (PRZIBYTEK). — $Ba.C_4H_4O_6$ (bei 100°). Rhombische Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser (T.). — $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (bei 110°). Rhombische Prismen, sehr wenig löslich in Wasser (T.), — $Cd.C_4H_4O_6$ (bei 120°). Rhombische Prismen (T.). — $Pb.C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Ist wasserfrei (PRZIBYTEK). — $Ag_2.C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Amorpher Niederschlag.

Diacetylweinsäure-Aethylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_2.(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Acetylchlorid (TANATAR). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 48°. Läfst sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen.

3. Säuren $C_5H_8O_6$.

1. **Itaweinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chloritamalsäure mit überschüssigem Aetzkalk (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450; WILM, *A.* 141, 31); beim Erwärmen von dibrombrenzweinsäure mit Silberoxyd (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 346).

Glasige, amorphe Masse, zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Itabrenztraubensäure $C_4H_6O_3$.

$Ca.C_5H_6O_6 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_5H_6O_6$ (bei 110°). Löslich in Wasser. — $Pb.C_5H_6O_6 + H_2O$. Monokline Tafeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_5H_6O_6$. Reichlich löslich in Wasser.

2. **Citraweinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ mit Baryt (CARIUS, *A.* 129, 164). Beim Erhitzen von Oxycitrakonsäure $C_5H_6O_5$ für

Wasser auf 120°, ebenso aus oxycitrakonsauren Salzen und Wasser bei 120° I, *J. pr.* [2] 11, 432). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Chlorcitramalsäure mit asser 12 Stunden lang auf 110—120° (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 88).
h, zerfliefslich. Wird bei längerem Stehen krystallinisch. Die sauren Alkali-amorph.
$_3O_6$ (bei 100°). Körnig-krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich beim Abdampfen igen Lösung amorph aus. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_6$ (bei kiger Niederschlag, der beim Kochen körnig wird. — $Pb_3.C_5H_4O_6 + H_2O$. — Das st sich reichlich und unzersetzt in kochendem Wasser. Seine Lösung in NH_3 scheidet Kochen Silber ab.

$C_6H_{10}O_6$.

ipoweinsäure. *Bildung.* Aus Dibromadipinsäure und Wasser bei 150° (GAL, C, *Z.* 1870, 410). — Klinorhombische Blätter. Ziemlich löslich in Alkohol und el leichter in siedendem als in kaltem Wasser. Optisch-inaktiv. Das saure ist schwer löslich.

radipinsäure. *Bildung.* Aus Dibromadipinsäure (aus Hydromukonsäure nd Silberoxyd (LIMPRICHT, *A.* 165, 267). — Syrup, löslich in Weingeist und $Ba.C_6H_8O_6 + 4H_2O$ (bei 100°). Zerfliefsliches Krystallpulver.

rpropylmalonsäure $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch von Dibrompropylmalonsäure $C_3H_5Br_2.CH(CO_2H)_2$ (aus Allylmalonsäure und tet) mit Baryt (HJELT, *B.* 14, 144). — Geht beim Abdampfen der wässrigen n Theil in das Anhydrid (Lakton) $C_6H_8O_5$ über, welches aber beim Erwärmen wieder Salze der Säure liefert. — $Ba.C_6H_8O_6$. — $Ag_2.C_6H_8O_6$.

thylweinsäure $\begin{matrix} CH_3.C(OH).CO_2H \\ CH_3.C(OH).CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von renztraubensäure, neben Milchsäure. $2C_3H_4O_3 + H_2 = C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, *A.* — *Darstellung.* Eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure wird auf granu- und nach je 24 Stunden auf frisches Zink gegossen, so lange sich noch iden. Letztere werden mit Wasser behandelt, wodurch milchsaures Zink in Lösung methylweinsaure Salz aber ungelöst bleibt. — Syrup. — $K_2.C_6H_8O_6$. Lange Nadeln. Kleine sechsseitige Tafeln oder Krusten. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. $O_6 + 3^1/_2H_2O$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich. — Das charakteristische Cal- ist ein fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

lykoläthylensäure $(COOH).CH_2.O.C_2H_4.O.CH_2(CO_2H)$. *Bildung.* Bei der von Triäthylenglykol $C_6H_{14}O_4$ mit Salpetersäure (WÜRTZ, *J.* 1863, 363). — arrt im Vacuum krystallinisch. Zweibasisch-zweiatomige Säure. — $KH.C_6H_8O_6$. asser ziemlich löslich. — $Ca.C_6H_8O_6 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.C_6H_8O_6$. Krystallinisches

ktonsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker (BARTH, HLASIWETZ, oder Arabinose (KILIANI, *B.* 13, 2307) mit Brom. — *Darstellung.* Man ver-sung von 1 Thl. Milchzucker in 7—8 Thln. Wasser mit 2 Thln. Brom, entfernt nach nden das gelöste Brom durch Erwärmen, und dann die Bromwasserstoffsäure durch ler Kälte. Das durch H_2S entsilberte Filtrat kocht man mit $CdCO_3$. Die mit entfärbte Lösung liefert Krystallkrumen von laktonsaurem Cadmium, welche man zerlegt (KILIANI, *B.* 13, 2307).
llinisch, zerfliefslich. Löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. lkalische Kupfer- und Silberlösung. Schmilzt bei 100°. Dreht die Polarisations-ach nach links. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt. Zerfällt nelzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure. Einbasisch-zweiatomige $NH_4.C_6H_9O_6 + H_2O$. Grofse monokline Krystalle. — $Na.C_6H_9O_6 + 3H_2O$. Hält och $1H_2O$. — $Ca(C_6H_9O_6)_2 + 7H_2O$. Monokline Tafeln (KILIANI, *B.* 14, 651). rme, wässrige Lösung des Salzes löst Kalkmilch. Erhitzt man die Flüssigkeit zum scheidet sich das Salz $Ca.C_6H_8O_6$ fast vollständig aus. Ebenso entsteht aus $Ca(C_6H_9O_6)_2$ sser, schon in der Kälte, das Salz $Ba.C_6H_8O_6$ (HLASIWETZ, *A.* 158, 259). — $Cd.(C_6H_9O_6)_2$. aus concentrirter, heifser Lösung in kleinen, monoklinen Nadeln mit $3H_2O$. Bei Verdunsten schiefsen monokline Krystallbüschel mit $6H_2O$ an. Sehr wenig löslich Wasser. — $Pb(C_6H_9O_6)_2 + 4PbO + H_2O$ (?). Durch Fällen der Säure mit ammo-Bleizuckerlösung.

ure aus Glycerinsäure. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Gly-

cerinsäure. Ist in den zuletzt übergehenden Antheilen enthalten (BÖTTINGER, *A.* 196, 102). — Brauner Syrup. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Löslich in Aether. — $Ba.C_6H_8O_6$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

8. **Säure** $C_6H_9ClO_6$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Unterchlorigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod in der Wärme (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 508). — Giebt beim Kochen mit Baryt Chlorbaryum und eine syrupartige Säure $C_6H_{10}O_7$. — Bei der Einwirkung von Cl_2O auf Essigsäureanhydrid und Jod scheint anfangs auch eine Säure $C_6H_9JO_6$ zu entstehen (SCHÜTZENBERGER).

5. **Chinasäure** $C_7H_{12}O_6 = C_6H_7(OH)_4.CO_2H$. *Vorkommen.* In den ächten Chinarinden, an Kalk gebunden; in der China nova (HLASIWETZ, *A.* 79, 144); im Heidelbeerkraute (ZWENGER, *A.* 115, 108); in den Kaffeebohnen (ZWENGER, SIEBERT, *A. Spl.* 1, 77); im Wiesenheu (zu 0,6%) (LOEW, *J. pr.* [2] 19, 310). — *Darstellung.* Man macerirt Chinarinden 2—3 Tage lang mit kaltem Wasser, fällt die Lösung mit Kalk und verdampft zum Syrup (BAUP, *A.* 6, 7). Das Calciumsalz wird umkrystallisirt und dann mit Oxalsäure (HESSE, *A.* 110, 334) oder mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 260) zerlegt. — Man kocht frisches Heidelbeerkraut mit Wasser und Kalk aus, filtrirt und fällt das eingedampfte Filtrat mit genügend Alkohol. Das gefällte chinasaure Calcium wird in Wasser gelöst, mit etwas Bleizucker und Essigsäure gefällt und das Filtrat mit H_2S behandelt. Beim Eindampfen krystallisirt nun ein reineres chinasaures Calcium (ZWENGER).

Monokline Prismen (KNOP, *A.* 119, 327). Schmelzp.: 161,6° (cor.) (HESSE, *A.* 1[illegible] 292). Spec. Gew. = 1,637 (HENRY, PLISSON, *Berz. Jahresb.* 10, 186). Löslich in 2,5 Thln. Wasser von 9° (HENRY, PLISSON), viel weniger in starkem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung ist links drehend: $\alpha j = -43{,}9°$ (HESSE, *A.* 176, 124). Geht bei 220—250° in Chinid $C_7H_{10}O_5$ über. Liefert bei der trocknen Destillation: Phenol, Benzoësäure, Salicylaldehyd und Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim Kochen mit Wasser und PbO_2 entsteht Hydrochinon (HESSE) und beim Destilliren mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon. Durch Eintropfen von Brom in wässrige Chinasäurelösung werden Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (HESSE) und eine bromhaltige Säure (HESSE, *A.* 200, 237) gebildet. Beim Behandeln von Chinasäure mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform. Beim Schmelzen von Chinasäure mit Kali (GRAEBE, *A.* 138, 2[illegible]) oder mit Natron (HESSE, *A.* 200, 239) wird Protokatechusäure gebildet. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140—150° zerlegt unter Abscheidung von Hydrochinon und Oxybenzoësäure (HESSE). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° entstehen Protokatechusäure und viel Benzoësäure (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* 1[illegible] 197). $2C_7H_{12}O_6 = C_7H_6O_4 + C_7H_6O_2 + 6H_2O$. — Wird von conc. Jodwasserstoffsäure leicht zu Benzoësäure reducirt (LAUTEMANN, *A.* 125, 9). $C_7H_{12}O_6 + 2HJ = C_7H_6O_2 + J_2 + 4H_2O$. (Vielleicht erklärt sich aus dieser Reducirbarkeit der Chinasäure das Auftreten von Hippursäure im Harne der Herbivoren, da im Heu Chinasäure vorkommt.) — Beim Erhitzen von Chinasäure mit Vitriolöl entstehen CO und Hydrochinondisulfonsäure. — PCl_5 liefert m-Chlorbenzoylchlorid (GRAEBE, *A.* 138, 200). $C_7H_{12}O_6 + 5PCl_5 = C_7H_4ClO[illegible] + 5POCl_3 + 8HCl$.

Salze: BAUP; HESSE, *A.* 110, 336; CLEMM, *A.* 110, 348. — $Na.C_7H_{11}O_6 +$ [illegible] Grofse rhombische Krystalle (C.). Löslich in ½ Thl. Wasser von 15° (B.). — $Mg\bar{A}_2 + 6$[illegible] Warzen (C.). — $Ca\bar{A}_2 + 10H_2O$. Rhombische Blättchen. Löslich in 6 Thln. Wasser bei [illegible] Unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in wässrigem Alkohol. Liefert bei der trocknen Destillation etwas Brenzkatechin (ZWENGER, SIEBERT). — Doppelsalz mit Calciumacetat $C_2H_3O_2.Ca.C_7H_{11}O_6 + H_2O$. Blumenkohlartige Masse. Zersetzt sich nicht beim Umkrystallisiren (GUNDELACH, *B.* 9, 852). — $Sr\bar{A}_2 + 10H_2O$. Aehnelt ganz dem Calciumsalz; krystallisirt [illegible] $15H_2O$ in Nadeln (C.). — $Ba\bar{A}_2 + 6H_2O$. Dodekaëder (B.); krystallinische Masse (C.). — [illegible] Krusten (C.; ZWENGRR, SIEBERT). — $Cd\bar{A}_2$. Löslich in 230 Thln. kaltem Wasser (C.). — $Pb\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (B.); — $Pb_2.C_7H_8O_6$. Wird durch Fällen des neutralen Salzes mit NH_3 erhalten (WOSKRESENSKY; BAUP). — $Mn\bar{A}_2$. Krusten; löslich in 200 Thln. kalten Wassers (C.). — $Fe(C_7H_{10}O_6.C_7H_{11}O_6)$. Chromoxydfarbene, mikroskopische [illegible]chen (HESSE, *A.* 114, 293). — $Co\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallisirt schwer in kleinen rothen W[illegible] (C.). — $Ni\bar{A}_2 + 5H_2O$ (C.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blassblaue, breite Nadeln. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (B.). — $Cu.C_7H_{10}O_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen des neutralen Salzes mit etwas Barytwasser (LIEBIG, *A.* 6, 17); durch Versetzen von chinasaurem Calcium [illegible] Kupferacetat (B.). — Sehr kleine, grüne, glänzende Krystalle. Löslich in 1150—1200 Thln. Wasser von 18° (B.). — $Ag\bar{A}$. Warzen.

Aethylester $C_9H_{16}O_6 = C_2H_5.C_7H_{11}O_6$. *Darstellung.* Aus dem Sibersalz mit Aethyljodid (HESSE). —

sige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Schmeckt

etylchinasäureäthylester $C_{17}H_{24}O_{10} = C_7H_7(C_2H_3O)_4O_6.C_2H_5$. *Bildung.* hen von Chinasäureester mit Essigsäureanhydrid (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* 193, ttchen (aus siedendem Wasser); rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: limirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in ohol oder Aether. Zersetzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser.

l $C_7H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure auf 220—250° (HESSE,). Das Produkt wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. kähnliche Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in verdünntem Reagirt sauer. Geht, mit Basen in Berührung, in Chinasäure über.

etylchinid $C_{15}H_{18}O_9 = C_7H_6(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von mit Essigsäureanhydrid auf 170° (HESSE, *A.* 200, 233). — Körnige Krystalle. 124°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem; etwas löslich Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser, rascher beim Be- t Kalk, in Essigsäure und Chinasäure.

reinsäure $C_8H_{14}O_6$. *Bildung.* Aus Dibromkorksäure $C_8H_{12}Br_2O_4$ und (GAY-LUSSAC, *A.* 155, 251). — Amorph.

linsäure $C_{30}H_{56}O_6$. *Vorkommen.* Neben Lithofellinsäure in den orienta- oaren (ROSTER, *B.* 12, 1925). — *Darstellung.* Die rohe, aus Alkohol umkrys- hofellinsäure wird an Natron gebunden und die warme wässrige Lösung des Natrium- aCl_2 versetzt. Hierbei scheidet sich lithobilinsaures Baryum harzig aus. Dasselbe tallisirt. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 199°. Rechtsdrehend. Färbt sich armer Salzsäure intensiv rothviolett. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. $I_{57}O_6)_2 + 6H_2O$. Unlöslich in Wasser, weniger löslich in kochendem Alkohol.

XLIX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

$C_4H_4O_6$.

maleïnsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$ auf 160° oder besser von dibrommaleïnsaurem Silber mit Wasser auf 150° , *Bl.* 22, 443). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether. kt Brom und Wasserstoff auf. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich. I_2O_6. Weißer Niederschlag.

intricarbonsäure (Formyltricarbonsäure) $CH(CO_2H)_3$. *Bildung.* Aus lonsäureester und Chlorameisensäureester entsteht Methintricarbonsäureester *B.* 12, 752). $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + ClCO_2.C_2H_5 = NaCl + CH(CO_2.C_2H_5)_3$. — Der er bildet bei 29° schmelzende Krystalle (CONRAD, *B.* 14, 618). Siedep.: 254—260°; 40 mm; spec. Gew. = 1,10 bei 19° (gegen Wasser von 15°). Zerfällt beim lurch Kalilauge in Weingeist, CO_2 und Malonsäure $C_3H_4O_4$ (CONRAD, *B.* 12, Nimmt leicht Chlor auf und bildet Chlormethintricarbonsäureester $H_5)_3$, der bei 210° (bei 140 mm) siedet (C. *B.* 14, 618). PFANKUCH, (*J. pr.* [2] 6, 99) soll aus Cyanoform und HCl die in Nadeln nde Methintricarbonsäure entstehen. — $Na_3.C_4HO_6$ (bei 100°). — $Ag_3.C_4HO_6$. CLAUS (*B.* 9, 225) existirt das Cyanoform nicht, und damit ist auch die n Methintricarbonsäure aus diesem Körper problematisch.

yltricarbonsäure $C_5H_6O_6 = \begin{matrix} CH_2(CO_2H) \\ CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von Brom- urester mit alkoholischem Cyankalium entsteht Cyanbernsteinsäureester. Dieser Kochen mit Kali in Aethenyltricarbonsäure über. (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 278). ndeln von Acetylentetracarbonsäureester mit Kalilauge (BISCHOFF, CONRAD,). $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4 + 5KHO = K_3.C_5H_3O_6 + 4C_2H_6O + K_2CO_3$. — Der Aethyl- ht aus Natriummalonsäure und Chloressigäther (FULL, *B.* 12, 752; BISCHOFF,).

n. Schmelzp.: 159° (F.), dabei in CO_2 und Bernsteinsäure zerfallend. Löslich Alkohol, Aether. — $Ag_3.C_5H_3O_6$. Amorpher Niederschlag.

rlester $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_3O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 275—280° (FULL). Giebt malkoholat $C_5H_2NaO_6(C_2H_5)_3$.

Nitril $C_5H_3O_3N_3 = C_2H_3(CN)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromäthylenbromid $C_2H_3Br_3$ mit Alkohol (von 98%) und Cyansilber auf 120—130° entsteht AgBr. Die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Verdunsten gelbe Tafeln der Verbindung $C_2H_3(CN)_3.3AgCy$. Dieselbe löst sich leicht in Aether unter Abscheidung von Cyansilber (ORLOWSKY).

Chloräthenyltricarbonsäureester $C_{11}H_{17}ClO_6 = (CH_2.CO_2.C_2H_5).CCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aethenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, B. 13, 2162). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290°. Zerfällt beim Kochen fast quantitativ mit HCl in CO_2, Alkohol und Fumarsäure. Beim Verseifen mit Kali entstehen CO_2 und inaktive Aepfelsäure.

3. Säuren $C_6H_8O_6$.

1. **Tricarballylsäure** $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *Vorkommen.* In unreifen Runkelrüben (LIPPMANN, B. 11, 707), nicht in der frischen Rübe (LIPPMANN, B. 12, 1649), aber in den Niederschlägen der Verdampfungsapparate in Zuckerfabriken. — *Bildung.* Aus Akonitsäure $C_6H_6O_6$ und Natriumamalgam (DESSAIGNES, A. Spl. 2, 188); beim Zerlegen von Allylcyanid $C_3H_5(CN)_3$ mit Kali (SIMPSON, A. 136, 272). Beim Kochen von α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ (CLAUS, A. 170, 131) oder β-Chlor-α-Crotonsäureester $C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ (CLAUS, A. 191, 63) mit alkoholischem KCy und Zerlegen des Produktes mit Kali. — Bei der Oxydation von Gallussäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (SCHREDER, A. 177, 292). — Beim Zerlegen des Acetyltricarballylsäureesters mit Kali oder Baryt (MIEHLE, A. 190, 322). — Bei der Oxydation von Diallylessigsäure $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$ mit verd. Salpetersäure (WOLFF, A. 201, 53). — *Darstellung.* Man behandelt Akonitsäure mit Natriumamalgam, fällt die stark verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff (WICHELHAUS, A. 132, 62). Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Aether.

Rhombische Krystalle (SIMPSON, J. 1865, 395). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 40,52 Thle. Säure (DESSAIGNES). Schmelzp.: 158°; 166° (LIPPMANN). Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Sublimirt zum Theil unzersetzt.

$Na_2H.C_6H_5O_6 + 2H_2O$ (?) (SIMPSON). — $K_2H.C_6H_5O_6$ (bei 100°) (CLAUS, A. 170, 131). — $KH_2.C_6H_5O_6$ (C). — $Ca_3(C_6H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser (S.). — $Ba_3(C_6H_5O_6)_2 + 6H_2O$ (HLASIWETZ, J. 1864, 396). Wenig in Wasser lösliches Pulver; — $Ba.C_6H_6O_6$ (CLAUS). Syrup, wird durch Alkohol flockig gefällt. — $Pb_3(C_6H_5O_6)_2$ (bei 100°). Pulvriger Niederschlag, durch Fällen des Natriumsalzes mit Bleizucker. Auch die freie Säure giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid einen flockigen Niederschlag $Fe_3(C_6H_5O_6)_2(OH)_3$ (?), der beim Kochen gelatinirt, dabei in $Fe(C_6H_5O_6)$ (?) übergeht.

Aethylester $C_{12}H_{20}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_5O_6$. *Bildung.* Aus der Säure, Alkohol und HCl (SIMPSON). — Siedep.: 295—305°. Wenig löslich in Wasser.

Isoamylester $C_{21}H_{38}O_6 = (C_5H_{11})_3.C_6H_5O_6$. Siedet oberhalb 360°.

Glycerintricarballylsäure $C_9H_{14}O_8$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Tricarballylsäure und 2 Thln. Glycerin auf 200° (SIMPSON). — Zweibasische Säure.

$Ba.C_9H_{12}O_8$ (?). Röthlich-gelbes Pulver.

Chlortricarballylsäuremethylester $C_9H_{13}ClO_6 = (CH_3)_3.C_6H_4ClO_6$. *Bildung.* Aus Citronensäuremethylester und PCl_5 (HUNAEUS, B. 9, 1750). — Oel. Zerfällt beim Erhitzen in HCl und Akonitsäuremethylester.

Bromtricarballylsäure $C_6H_7BrO_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonitsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SABANEJEW, Ж. 8, 290). — Kleine Krystalle (aus Aether). Zersetzt sich leicht in wässriger Lösung.

2. **Propenyltricarbonsäure** $\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\!\!>CH.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, B. 13, 2164).

Aethylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 270°; 178—180° bei 25 mm. Spec. Gew. = 1,092 bei 16°.

3. **Säure aus Essigsäure.** *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_9JO_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit $CaCO_3$ entsteht eine dreibasische Säure $C_6H_{12}O_8$, die bei 140° in die feste, krystallinische Säure $C_6H_8O_6$ übergeht (SCHÜTZENBERGER).

4. Boheasäure $C_7H_{10}O_6$.

Vorkommen. In geringer Menge (etwa 0,2%) im schwarzen

a bohea) (ROCHLEDER, *A.* 63, 202). — *Darstellung.* Thee wird wiederholt (im Ganzen ıln.) Wasser ausgekocht, die Lösung siedendheifs mit Bleizucker gefällt und das Filtrat n kalt stehen gelassen. Die nunmehr filtrirte Flüssigkeit giebt mit NH_3 (und Bleinen gelben Niederschlag von boheasaurem Blei.

, zerfliefslich, schmilzt bei 100° zum rothen Harz. In jedem Verhältniss in ınd Alkohol löslich. — $Ba.C_7H_8O_6 + H_2O$. Wird aus der Säure mit Barytwasser ol als gelber Niederschlag erhalten. — $Pb.C_7H_8O_6 + H_2O$. Aus der Säure und alko-Bleizucker. Weifser Niederschlag; — $Pb.C_7H_8O_6 + PbO$. Aus der Säure und lischem Bleizucker. Gelber Niederschlag.

ophtalsäure (Dioxyhexahydrophtalsäure) $C_8H_{12}O_6 + 2H_2O$. *Bildung.* ärmen von Brommalophtalsäure $C_8H_{11}BrO_6$ mit Barythydrat (BAEYER, *A.* 166, 355). Prismen, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 178—180° unter Zersetzung. im Erhitzen mit HJ Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$. Die Säure giebt mit etat einen blättrigen Niederschlag, der sich in Essigsäure und in viel heifsem ist. Mit Calciumacetat entsteht erst beim Erwärmen ein krystallinischer Nieder- $Pb.C_8H_{10}O_6 + H_2O$. Aus der Säure und Bleiacetat. — Nadeln.

a $C_9H_{14}O_6$.

arocarbonsäure $C_6H_{11}(CO_2H)_3$. *Bildung.* Durch Kochen von Chlorkorksäure ; und Zerlegen der gebildeten Cyankorksäure $C_8H_{13}(CN)O_4$ durch Kali GRÖGER, *M.* 1, 510).—Die freie Säure krystallisirt gut. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Unlöslerschlag.

lroxycamphoronsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation des Camphers mit ıure. Ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten ı, *A.* 191, 143). — *Darstellung.* Die durch Abdampfen concentrirte Mutterlauge hersäure, welche beim Erkalten nichts mehr von dieser Säure abscheidet, wird auf er erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Dann lässt man die Masse 3—6 hen, bis sie krümelig geworden ist und zieht sie hierauf wiederholt mit kaltem Wasser i Camphersäure ungelöst bleibt. Die wässrige Lösung erhitzt man zum Kochen und twasser bis zu stark alkalischer Reaktion hinzu. Hierdurch wird camphoronsaures gefällt. Das Filtrat befreit man durch CO_2 vom Baryt und fällt die nöthigenfalls e Lösung mit Kupferacetat, in der Kälte. Im Niederschlage befinden sich Hydroxysäure und eine andere Säure $C_7H_{10}O_5$ (?). Man zerlegt den Niederschlag des es mit H_2S. Die Lösung giebt beim Verdunsten Krystalle von Hydroxycamphoronin Wasser sehr leicht lösliche Säure $C_7H_{10}O_5$ (Schmelzp.: 145°) bleibt gelöst. Das n Kupferniederschlag giebt beim Kochen eine neue Fällung, die sich beim Erkalten Sie besteht aus dem Kupfersalze der Säure $C_9H_{12}O_6$.

e trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle, ziemlich löslich in kaltem ehr leicht in heifsem. Schmelzp.: 164,5°. Giebt mit NH_3 und $BaCl_2$ selbst dehitze, keinen Niederschlag. Die freie Säure giebt mit Kupferacetat erst beim ine Fällung; die Alkalisalze werden aber durch Kupferacetat sofort gefällt. -- itzen mit (1 Mol.) Brom auf 120—125° entsteht Isooxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$. sische Säure.

$H_2.C_9H_{11}O_6$. Krystallnadeln. Schmelzp.: 178°. — $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 170°). Gummi- $a.H.C_9H_{11}O_6 + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich löslich in Wasser. — $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 100°) ut, leicht löslich in Wasser. — $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 140°). Blaugrüner Niederschlag $H_{11}O_6$. Weifser Niederschlag, ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem

aridinsäure $C_{10}H_{16}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ en Basen (DRAGENDORFF, MASING, *Z.* 1867, 464). Die freie Säure existirt Salze geben beim Behandeln mit starken Mineralsäuren wieder Cantharidin. -- che Säure.

$_6H_{14}O_6$. — $Na_2.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_{14}O_6$. *Darstellung.* 1 g Cantharidin),5735 g Aetzkali und 80 ccm Wasser längere Zeit im Wasserbade erhitzt. — Krystalle. Wasser von 15—20° lösen 4,13 Thle; 100 Thle. siedendes Wasser 8,87 Thle. Salz. Alkohol (spec. Gew. = 0,820) lösen bei 15—20° 0,03 Thle. und bei Siedehitze . Salz (Vgl. *Z.* 1868, 308). — $Mg.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Krystalle, in kaltem Wasser ıol löslicher als in heifsem. — $Ca.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $Sr.C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $)_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Zn.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. — $Cd.C_{10}H_{14}O_6 + 4H_2O$. — $Sn.C_{10}H_{14}O_6$ — $Pb.C_{10}H_{14}O_6 + 3H_2O$. — $Co.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $Ni.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. -- $Pb.C_{10}H_{14}O_6$ — $Cu.C_{10}H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$; — $Cu.C_{10}H_{14}O_6 + K_2.C_{10}H_{14}O_6$ (*Z.* 1868, 308). — $O_6 + H_2O$.

L. Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Rhodizonsäure $C_6H_4O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kohlenoxydk (die „schwarze Masse", welche bei der Kaliumbereitung gewonnen wird) mit Wei (HELLER, *A.* 24, 1; 34, 232). Beim Behandeln von carboxylsauren Salzen mit Mi säuren. $C_{10}H_4O_{10} + 2H_2O = 2C_5H_4O_6$ (LERCH, *A.* 123, 32). — *Darstellung.* Die „sch Masse" wird durch Schlämmen unter Steinöl möglichst vom Kalium befreit, abgepresst, das starkem Alkohol und hierauf mit wässrigem Alkohol (dem zuletzt etwas Essigsäure zugefügt angerührt, bis die abgegossenen Lösungen nicht mehr gefärbt sind und die alkalische Re verloren haben. Man wäscht vollends mit schwachem Weingeist und trocknet das rhodizo Kalium im Vacuum (WILL, *A.* 118, 189).

Die freie Säure (durch Zerlegen der carboxylsauren Salze erhalten) bildet far rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen färbe beim Kochen morgenroth und werden beim Abkühlen wieder farblos. Bei Gege von überschüssigem Alkali geht die Rhodizonsäure in Krokonsäure $C_5H_2O_5$ über. oder verdünnte Salpetersäure oxydiren zu Leukonsäure $C_5H_8O_9$. — Dreibasische Sä

$K_2.C_5H_2O_6 + H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Rothes Pulver. Löslich in 150 Thln. Wassers, leichter in heifsem. Unlöslich in Weingeist. Wird bei Gegenwart von Alkalien blassgelb (Krokonsaures Kalium) (WILL). — $Ba.C_5H_2O_6 + H_2O$ (im Vacuum getrocknet). D rother Niederschlag, aus dem Kalisalz und $BaCl_2$. Wird nach dem Trocknen dunkelbra $Pb_3.(C_5HO_6)_2 + 2H_2O$. Aus dem Kaliumsalz und Bleizucker. — Dunkelrother Niederschlag, nach dem Trocknen im Vacuum schwarz (W). — $Pb_3(C_5HO_6)_2 + 2Pb(HO)_2$. Dunkelr krystallinischer Niederschlag, aus der freien Säure und Bleiacetat (LERCH). — $Ag_3.C_5HO_6$. D purpurrother Niederschlag, nimmt beim Trocknen grünen Metallglanz an.

2. Säuren $C_6H_6O_6$.

1. **Akonitsäure** $(CO_2H).CH_2.C(CO_2H):CH.(CO_2H)$. *Vorkommen.* An Kalk geb in Aconitumarten, in Equisetum fluviatile (BAUP, *A.* 77, 293); im Kraut von Delph consolida (WICKE, *A.* 90, 98); in Achillea Millefolium (ZANON, *A.* 58, 21; HLASI *J.* 1857, 331); im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker (BEHR, *B.* 10, 351); im R rübensafte (LIPPMANN, *B.* 12, 1650); die Blätter vom Adonis vernalis halten 10% A säure an Kalk und Kali gebunden (LINDEROS, *A.* 182, 365). — *Bildung.* Bei h Erhitzen der Citronensäure $C_6H_8O_7$; bei längerem Kochen von Citronensäure mit säure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463), rascher beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr 130—140° (HERGT, *J.* 1873, 596) oder beim Kochen mit HBr (MERCADANTE, *J.* 1871, Beim Erhitzen von Citronensäure mit Jodwasserstoffsäure im Rohr entsteht Cit säure, neben wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *J.* 139, 269). — *Darstellung.* Je Citronensäure werden in Rundkölbchen rasch erhitzt und so lange im Sieden erhalten, (1/2 Meter lange) Ableitungsrohr eben seiner ganzen Länge nach mit öligen Tropfen bes Man giefst den Kolbeninhalt in eine warme Schale, giebt je 15 g Wasser hinzu und mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis die Masse beim Erkalten krystallinisch e Dann wird dieselbe zerkleinert und mit alkohol- und wasserfreiem Aether überschichtet. die Hälfte der angewandten Citronensäure bleibt ungelöst zurück. Die ätherische Lösun dunstet man und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (PAWOLLECK, *A.* 178, HUNAEUS (*B.* 9, 1751) räth Citronensäure 1 Tag lang (im Paraffinbade) bei 140° im Sal strome zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, zu verdampfen und dann wie PAWOLLE verfahren.

Vierseitige Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186—187° (BEHR), da CO_2 und Itakonsäure zerfallend. $C_6H_6O_6 = CO_2 + C_5H_6O_4$. Dasselbe erfolgt bei hitzen mit Wasser auf 180° (PEBAL, *A.* 98, 94). — 100 Thle. Wasser von 13° 18,62 Thle. Akonitsäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 189). Löslich in 2 Thln. Wei (von 80%) bei 12° (BAUP, *A.* 77, 293). Leicht löslich in absolutem Aether (Unter von Citronensäure). Wird von Natriumamalgam in Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ überg Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu Bromtricarb säure $C_6H_7BrO_6$ und mit unterchloriger Säure zu Chlorcitronensäure C.H Akonitsaurer Kalk geht bei der Gährung mit Käse in Bernsteinsäure über (DESSA *J.* 1850, 375).

Salze: BAUP. — $(NH_4)_2.H.C_6H_3O_6$. Leichter löslich in Wasser als das folgende $(NH_4)H_2.C_6H_3O_6$. Warzen oder Blätter. Löslich in 6,5 Thln. Wasser von 15° (Vgl. $Na_2H.C_6H_3O_6 + xH_2O$. — $K_3.C_6H_3O_6$. Löslich in 11 Thln. Wasser von 15°. — $Ca_3(C_6H_3O_6)_2$ + (BEHR). Kleine Krystalle, löslich in 99 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Eine Lösung de

[illegible] beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Niederschlag (Unterschied von Citronensäure). — $Ba_3(C_6H_3O_6)_2$ (bei 110°). Gallertartiger Niederschlag (CRASSO, *A.* 34, 60). — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2$ $+ 3H_2O$ (?). Flockiger Niederschlag (BUCHNER); — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 2PbO + 2H_2O$. Durch längeres [illegible] von akonitsaurem Ammoniak mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 180). — $Mn_3(C_6H_3O_6)_2$ + H_2O. — $Ag_3.C_6H_3O_6$. Aus dem neutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$. Dickflockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch. Etwas löslich in Wasser. — Eisenchlorid mit Akonitsäure versetzt, wird durch NH_3 gefällt. Bei Gegenwart von selbst kleinen Mengen Citronensäure wird die Fällung verhindert.

Methylester $C_9H_{12}O_6 = (CH_3)_3.C_6H_3O_6$. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (CLAEUS). — Siedep.: 270—271°.

Aethylester $C_{12}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_3O_6$. Siedep.: 275° (MERCADANTE). Spec. Gew. = [illegible]74 bei 14° (CRASSO, *A.* 34, 59). — Damit identisch (?) das Produkt aus Citronensäureester und PCl_5 bei 100° (CONEN, *B.* 12, 1655). — Flüssig. Siedep.: 250—253° bei 250 mm. Spec. Gew. = 1,1064.

2. **Aceconitsäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Bromessigester entsteht Aceconitsäureester $(C_2H_5)_3.C_6H_3O_6$, neben dem wahrscheinlich isomeren Citracetsäureester. $3C_2H_2BrO_2.C_2H_5 + 3Na = 3NaBr + (C_2H_5)_3.C_6H_3O_6 + H_2$ (BAEYER, *A.* 135, 306). Bei der Destillation im Vacuum geht bei 200° das Gemenge über, das sich durch Destillation nicht trennen lässt. — Aceconitsäure krystallisirt leicht in warzenförmig vereinigten Nadeln. Leicht löslich in Aether. Giebt beim Erhitzen im Röhrchen kein krystallinisches Sublimat. — Das Baryumsalz bildet kleine schwerlösliche Krystalle. Die Lösung des Calciumsalzes trübt sich beim Erwärmen. — $Ag_3.C_6H_3O_6 + H_2O$. Körniger Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_3O_6$. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

3. **Citracetsäure** $C_6H_6O_6$ (?). Verseift man den rohen Aceconitsäureester mit Baryt so krystallisirt zunächst aceconitsaures Baryum, in Lösung bleibt amorphes gummiartiges citracetsaures Baryum $Ba_3(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$, das übrigens nicht rein erhalten wurde. Die freie Citracetsäure krystallisirt nicht. — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$ (?).

[illegible] **Kaffeeölsäure** $C_7H_8O_6$. Im Kaffee (MULDER, VLAANDEREN, *J.* 1858, 262).

Säuren $C_8H_{10}O_6$.

1. **Glykuvinsäure** $C_8H_{10}O_6 = C_8H_6O_4 + 2H_2O$ (?). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Glycerinsäure (BÖTTINGER, *A.* 196, 94). — *Darstellung.* Man destillirt 300 g Glycerinsäure, beseitigt die ersten 120 ccm des Destillates und fängt die folgenden 50 ccm besonders auf. Diese Portion erstarrt und wird mit kaltem Wasser gewaschen.

Große Blätter (aus Wasser), oder lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: [illegible]; Siedep.: 245—247°. Löst sich reichlich in lauem Wasser, die Lösung reagirt kaum sauer. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu Oxalsäure oxydirt. Mit Chromsäure entsteht Essigsäure; ebenso beim Schmelzen mit Aetzkali.

$K.C_8H_5O_4$ (im Exsiccator getrocknet). — $Ca(C_8H_5O_4)_2$. Rhombische Krystalle. Verliert bei 100° $2H_2O$ und entspricht dann der Formel $Ca(C_8H_5O_4)_2$. — $Ba(C_8H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem. Geht bei 130° über in $Ba(C_8H_5O_4)_2$. — $Ag.C_8H_5O_4$ (bei 100°). Nadeln, leicht löslich in Wasser (B., *B.* 14, 316).

2. **Diacetbernsteinsäure** $\begin{matrix}C_2H_3O.CH.CO_2H\\C_2H_3O.CH.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim genauen Zersetzen von Natriumacetessigester mit Jod $2C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2J = (CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaJ$ (RÜGHEIMER, *B.* 7, 892). *Darstellung.* Trockner Natriumacetessigester wird mit reinem Aether zum dünnen Brei angerührt und mit der theoretischen Jodmenge (in gesättigter ätherischer Lösung in kleinen Portionen versetzt HARROW, *A.* 201, 144).

Der Diäthylester $C_8H_8O_6.(C_2H_5)_2$ bildet rhombische Tafeln. Schmelzp.: 78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr unbeständig. Die freie Diacetbernsteinsäure scheint nicht existenzfähig zu sein. — Der Ester zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Alkohol, CO_2, Pyrotritarsäureäthylester $C_7H_7O_3.C_2H_5$ und Carbopyrotritarsäureester $C_8H_7O_5.C_2H_5$, resp. freie Carbopyrotritarsäure (HARROW).

Carbopyrotritarsäure, Diacetbernsteinsäureanhydrid (?) $C_8H_8O_5 = \begin{matrix}C_2H_3O\\CO_2H\end{matrix}\rangle CH.$ $\begin{matrix}C(CH_3)\\CO\end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure entsteht Carbopyrotritarsäureester, bei längerem freie Carbopyrotritarsäure

(HARROW). — *Darstellung.* Man kocht längere Zeit je 20 g Diac ernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure (1:10) und destillirt den gebildeten Pyrotrit ureester im Dampfstro Aus dem Rückstande krystallisirt die freie Carbopyrotritarsäure.

Die Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$ krystallisirt aus kochendem Wasser, wo nicht leicht löslich ist, in sehr kleinen Nadeln. Schmelzp.: 230—231°. Fast un in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Einbasische Säure. Koc sie mit überschüssigem Natron, so geht sie in Diacetbernsteinsäure (?) über, wen giebt die Lösung dann, mit $AgNO_3$, einen weißen Niederschlag $C_8H_8O_6.Ag_2$. V man die mit höchst conc. Kalilauge gekochte Lösung der Carbopyrotritarsäu Schwefelsäure, so wird unveränderte Carbopyrotritarsäure niedergeschlagen. — beim Erhitzen in CO_2 und Pyrotritarsäure $C_7H_8O_3$. Wird beim Schmelzen mit Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten.

$Na.C_8H_7O_5 + 3H_2O$ (?). Lange Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $Ag.C_8H_7O_5$. F Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_2H_5.C_8H_7O_5$. *Bildung* — s. Carbopyrotritarsäur steht auch aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Blättchen (aus Aether). Schmelzp Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Benzol. Löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Säuren ändert gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Alkoh Pyrotritarsäure.

5. Säuren $C_9H_{12}O_6$.

1. **Oxycamphoronsäure** $C_9H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von krys ter Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ mit (1 Mol.) Brom auf 130° (KACHLER, *A.* 15 Schiefprismatische Krystalle (aus Wasser). Dimorph. (ZEPHAROVICH, *J.* 187 Schmilzt nach dem Entwässern bei 210°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Destillirt unzersetzt. Zweibasisch(-dreiatomige?) Säure. Die Salze sind meist lei lich in Wasser.

$K_2.C_9H_{10}O_6$ (bei 130°). Gummi; — $KH.C_9H_{10}O_6 + H_2O$. — $Ca.C_9H_{10}O_6$ (bei 220° artig. — $Ba.C_9H_{10}O_6 + H_2O$. Blättchen. — $Pb_3(C_9H_9O_6)_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und B — Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_{10}O_6$. In Wasser ziemlich löslich.

2. **Isooxycamphoronsäure.** *Bildung.* Aus Hydrooxycamphoronsäure C_9H_{14} (1 Mol.) Brom bei 120—125° (KACHLER, *A.* 191, 152). — Trikline Tafeln. (ZEPHAR *J.* 1877, 642). Schmelzp.: 226°.

LI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. **Tannoxylsäure** $C_7H_6O_6$. *Bildung.* Eine Lösung von Galläpfeltannin in verdünnter Kalilauge bleibt 3—4 Tage (in flacher Schicht) an der Luft stehen, fast undurchsichtig dunkelroth erscheint. Bleizucker erzeugt dann einen zieg Niederschlag, den man mit Essigsäure wäscht (BÜCHNER, *A.* 53, 369). — Die frei ist braunroth, amorph.

$2Pb.C_7H_4O_6 + Pb(OH)_2$(?). Ziegelrother Niederschlag, wenig löslich in kochender Es

2. Säuren $C_8H_8O_6$.

1. **Succinylbernsteinsäure** $\begin{matrix} CH_2.CO.CH.CO_2H \\ CH_2.CO.CH.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Der Aethy $(C_2H_5)_2.C_8H_6O_6$ entsteht bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Bernstei ester. $2(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_8O_6 + 2C_2H_5.OH$. (FEHLING, *A.* 49, 186). — Suc bernsteinsäureester bildet hellgelbe trikline Krystalle; Schmelzp.: 126—127° (HERI *B.* 8, 1039), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die Lösungen ciren hellblau. Verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren Alk $\begin{matrix} CH_2.CO.C.Me.CO_2.C_2H_5 \\ CH_2.CO.C.Me.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ schon durch CO_2 zerlegt werden. Eine alkalische Lösu Esters zersetzt sich beim Stehen in der Kälte. Bleibt, durch aufgegossenes Benz Luft abgeschlossen, so wird aus der Lösung durch CO_2 unverändert gebliebener Su bernsteinsäureester gefällt, aus dem Filtrat davon fällt Essigsäure Succinylbern säuremonoäthylester $C_2H_5.H.C_8H_6O_6$. Filtrirt man diesen Körper ab und gie Filtrate verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen gelblichen, mikrokrystalli

:hlag, der vielleicht freie Succinylbernsteinsäure ist. Die Flüssigkeit hält ch Hydrochinon $C_6H_6O_2$. Wird in die alkalische Lösung des Succinylbern-·esters Luft geleitet, so bräunt sie sich unter Sauerstoffabsorption. Essig-llt nun unveränderten Ester und Succinylbernsteinsäuremonoäthylester, ver-Schwefelsäure scheidet Succinylbernsteinsäure (?) und Hydrochinondicarbon-$_8H_6O_6$ aus (HERRMANN, *B.* 10, 108). — Verhalten von Succinylbernsteinsäureester Cl_2: REMSEN, *B.* 9, 8.

$(C_2H_5)_2.C_8H_4O_6$. *Bildung:* Aus Succinylbernsteinsäureester und alkoholischem Aetz-REMSEN, *B.* 8, 1409). — Rother krystallinischer Niederschlag. — $K_2.C_{12}H_{14}O_6$. *lung.* Wie die Natriumverbindung. — Orangefarbig. — $KH.C_{12}H_{14}O_6$. Farblos. ANN). — $Mg.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Durch Fällen einer wässrigen Lösung der Kaliumver-mit Magnesiasalz (H.). — Purpurfarbener Niederschlag. — $Ca.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Citronen-iederschlag; aus dem Ester und Kalkwasser (R.). — $Ba.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Rosenrother ılag. Kann ohne Zersetzung mit Wasser oder Alkohol gekocht werden (R.).

ccinylbernsteinsäuremonäthylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_2H_5.H.C_8H_6O_6$. *Bildung* — Grünlichweißes Krystallpulver. Schmilzt unter CO_2-Entwickelung bei 98°. ıwer löslich in kaltem Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt ıchen mit Wasser in CO_2 und Succinylpropionsäureester $C_2H_5.C_7H_7O_4$.

Pektolaktinsäure $C_6H_8O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Gallaktinsäure ., beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge und weniger Kupferoxyd als ıgen Oxydation von Milchzucker erforderlich ist. Bei überschüssigem Kupferoxyd nur Gallaktinsäure. Man trennt beide Säuren durch Fällen ihrer neutralen mit Bleizucker. Dadurch fällt nur Gallaktinsäure aus und aus dem Filtrat wird Bleiessig Pektolaktinsäure niedergeschlagen. (BOEDECKER, STRUCKMANN, *A.* 100, Bräunlichgelber Syrup, der bei höherer Temperatur zu einem zerfließlichen Firniss net. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure hält $2\frac{1}{2}H_2O$, von denen $1\frac{1}{2}H_2O$ entweichen. In Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Reducirt beim Kochen FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung piegelbildung. Die mit Barytwsser neutralisirte Säurelösung wird durch Alkohol nicht aber eine mit Kalk neutralisirte.

$_2H_6O_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Pulver. — $(FeO)_2.C_6H_6O_6.2Fe_2O_3 + 7H_2O$ (?). Rostfarbiger Nieder-rhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenoxydacetat.

nsäure $C_9H_{10}O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Citronensäure (oder Akonit-it conc. Salzsäure auf 190—200°, wobei die Röhren von Zeit zu Zeit geöffnet müssen (HERGT, *J. pr.* (2) 8, 372). $2C_6H_8O_7 = C_9H_{10}O_6 + 2CO_2 + CO + 3H_2O$. — lampft den Röhreninhalt auf dem Wasserbade, lässt den Rückstand (1 Tag) stehen, rystallinisch geworden ist, und entfernt durch conc. Salzsäure eine syrupförmige Die zurückbleibende Dikonsäure wird aus Wasser krystallisirt. — Kleine (mono-Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt unter schwacher ıg bei 199—200°. Beginnt bei 190° zu sublimiren. Zweibasisch-dreiatomige Säure, ılze (bis auf das Zinnoxydul-, Eisenoxyd- und basische Bleisalz) leicht löslich in sind.

$_4$ $_2.C_9H_8O_6$. Zerfließlich. Schmelzp. 95°. — $K_2.C_9H_8O_6$. Zerfließlich. — $Mg.C_9H_8O_6$ + · $Ca.C_9H_8O_6 + H_2O$. — $Sr.C_9H_8O_6 + 5H_2O$. — $Ba.C_9H_8O_6 + 3H_2O$. Krystallkrusten, n Wasser leichter löslich, als in heißem. Verliert erst bei 200° alles Wasser: — O_6 $_2$. Amorph, sehr leicht löslich. — $Zn.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. Monokline Tafeln: — $)_2$ $_2 + 7H_2O$. — $Sn_2(OH)(C_9H_7O_6) + 4H_2O$. — $Mn.C_9H_8O_6 + 5H_2O$. — $Fe'''(OH)_2.C_9H_9O_6$?). $H_8O_6 + 6H_2O$. $Ni.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Cu.C_9H_8O_6 + 3H_2O$.

hylester $C_{13}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_2.C_9H_8O_6$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und Schweres, nicht destillirbares Oel.

ophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$ — s. Caryophyllin.

Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

LII. Säuren $C_nH_{2n}O_7$.

onsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Glukose oder Rohr-it Chlor (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 121) oder Brom (KILIANI, *A.* 205, Wasser. $C_6H_{12}O_6 + Cl_2 + H_2O = + C_6H_{12}O_7 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man lässt

ein Gemisch von 1 Thl. Glukose, 5 Thln. Wasser und 1 Thl. Brom in der Kälte einige Stunden stehen, treibt dann das noch absorbirte Brom durch Einblasen von Luft aus und trägt nun so lange feuchtes Silberoxyd ein, bis die Lösung etwas Silber enthält. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, behandelt Filtrat und Waschwasser mit H_2S und sättigt die freie Säure mit $CaCO_3$.

Die freie Säure ist ein Syrup. Hält, nach längerem Stehen über Chlorcalcium, $2H_2O$ (GRIESSHAMMER, *J.* 1879, 852). Unlöslich in starkem Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, *A.* 205, 185). — Eine wässrige Glukonsäurelösung wird von Metallsalzen nicht gefällt. Zerfällt bei anhaltendem Behandeln mit Brom in Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure (HABERMANN, *A.* 162, 301). Mit Ag_2O entsteht sehr leicht Glykolsäure; mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) Zuckersäure, Cassonsäure und Oxalsäure (HOENIG, *J.* 1879, 667). Die Alkalisalze krystallisiren nicht (H., H.).

$(NH_4)_2.C_6H_{10}O_7 + 6H_2O$ (GRIESSHAMMER). — $K.C_6H_{11}O_7 + 3H_2O$. Nadeln (G.).

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Gruppen verwachsener Wärzchen, aus feinen Nadeln bestehend. Bildet beim Krystallisiren Rinden, die aus der Flüssigkeit herauswachsen. Leicht löslich in warmem Wasser. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, *A.* 162, 299). — $Ca.C_6H_{10}O_7$ (bei 120°). *Darstellung.* Man trägt in eine lauwarme Lösung des einbasischen Calciumsalzes Kalkhydrat ein, filtrirt und erhitzt das Filtrat zum Kochen. Das zweibasische Calciumsalz scheidet sich fast vollständig aus (HLASIWETZ, *A.* 158, 257). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 3,3 Thle. und bei 27° 17,1 Thl, wasserfreies Salz (HABERMANN, *A.* 162, 301); hält $2H_2O$ (G.); — $Ba.C_6H_{10}O_7$ (bei 120°) (H. *A.*, 158, 258). — $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$ (G.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisirt nicht. Unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_6H_8O_7$ (bei 120°). *Darstellung.* Durch Fällen des einbasischen Calciumsalzes mit Bleiessig. — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2$. (G.).

Aethylester $2C_6H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl_2$. *Darstellung.* Man rührt das Calciumsalz mit absolutem Alkohol an und leitet Salzsäuregas ein (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 127).

Krystalle. Versetzt man die wässrige Lösung der Verbindung mit etwas Alkohol und concentrirter Glaubersalzlösung und verdunstet das Gemenge im Vacuum, so nimmt Alkohol aus dem Rückstande den freien Ester auf. Derselbe bildet wavellitartig gruppirte Nadeln.

Paraglukonsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bleibt Glukonsäure einige Zeit mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in Berührung, so löst sie sich, und verdampft man die mit NH_3 neutralisirte Lösung, so krystallisirt paraglukonsaures Ammoniak (HÖNIG, *M.* 1, 49). — Die freie Säure ist ein in absolutem Alkohol unlöslicher Syrup. Ihre wässrige Lösung wird von Metallsalzen nicht gefällt.

$NH_4.C_6H_{11}O_7$ (bei 100°). Monokline Krystalle. Wenig löslich in Alkohol von 60°/₀. — $K.C_6H_{11}O_7$ (bei 100°) Krystalle. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) Amorph, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 100°). Glasartige, amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt. — $Pb_2.C_6H_8O_7$. Durch Fällen eines paraglukonsauren Salzes mit Bleiessig.

2. Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Mannit (GORUP, *A.* 118, 259). $C_6H_{14}O_6 + O_2 = C_6H_{12}O_7 + H_2O$. — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Mannit und 2 Thln. Platinmohr, befeuchtet das Gemenge mit Wasser und lässt es bei 30—40° stehen, unter beständiger Erneuerung des verdunsteten Wassers, bis aller Mannit oxydirt ist (bei 20—30 g Mannit sind dazu drei Wochen erforderlich). Dann löst man in Wasser, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S.

Syrup. Starke Säure; löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Wird von Metallsalzen im Allgemeinen nicht gefällt, nur Bleizucker giebt eine unvollständige Fällung, Bleiessig bewirkt eine völlige Fällung. Ebenso geben überschüssiges Kalk- und Barytwasser eine Fällung. Mannitsäure ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, sehr wenig in Aether. Fängt bei 80° an sich zu zersetzen. Die Salze sind amorph oder körnig-krystallinisch, in Wasser meist löslich, unlöslich in Alkohol.

$Ca.C_6H_{10}O_7$. Pulver, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Pb.C_6H_{10}O_7$. *Darstellung.* Durch Kochen von Mannitsäure mit Bleioxyd. — Körnig-krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser harzartig. — $Cu.C_6H_{10}O_7$. — $Ag_2.C_6H_{10}O_7$. Käsiger Niederschlag, färbt sich rasch dunkel.

3. Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dextrin (HABERMANN, *A.* 162, 297), Amylum und Paramylum (HABERMANN, *A.* 172, 11) mit Brom und Silberoxyd. *Darstellung.* Man erhitzt je 50 g Dextrin oder Stärke mit 300 ccm Wasser und 40 g Brom, in verschlossenen Gefäßen, im Wasserbade, bis das Brom verschwunden ist. Dann werden noch zwei mal je 40 g Brom eingetragen, hierauf die Flüssigkeit erhitzt, um das freie Brom und $CHBr_3$ zu

verjagen und mit Silberoxyd neutralisirt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und sättigt die freie Säure mit $CaCO_3$.

Dextronsäure ist ein sehr schwer krystallisirender Syrup. Dreht rechts, um etwa 5° mehr als Glukonsäure. Das Baryumsalz der Dextronsäure geht bei häufigem Umkrystallisiren in Glukonsäuresalz über. Auch das Calciumsalz scheint bei längerem Sieden mit Wasser in Calciumglukonat überzugehen. — Bei weiterer Behandlung mit Brom entstehen aus Dextronsäure $CHBr_3$, Bromessigsäure und Oxalsäure.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Krystallisirt leichter als glukonsaures Calcium. 100 Thle. Wasser lösen bei 16,5° 3,1 Thl. wasserfreies Salz. — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 4H_2O$. Prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 3,7 Thle. und bei 27° 18,6 Thle. wasserfreies Salz. — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol flockig gefällt.

Aethylester $2C_6H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl_2$. *Bildung.* Beim Sättigen eines Gemenges von absolutem Alkohol und dem Calciumsalz mit Salzsäuregas (HABERMANN, *A.* 162, 301). Krystalle.

Glykogensäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Glykogen $C_6H_{10}O_5$ mit Brom und Silberoxyd (CHITTENDEN, *A.* 182, 206). Ist vielleicht identisch mit Dextronsäure. Die freie Säure ist ein Syrup.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Grofse Blumen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; giebt beim Kochen mit Barytwasser einen Niederschlag $C_6H_{10}O_7.Ba$ (bei 100°). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Gummi, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_8O_7Pb_2$. *Bildung.* Beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker oder Bleiessig oder des Calciumsalzes mit Bleiessig. — $Mn(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). — $Co(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. —

LIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$

Säuren $C_5H_8O_7$.

1. **Aporsorbinsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Traubensäure, Weinsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{12}O_6$ durch Salpetersäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 243). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Sorbin mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) und $2^1/_2$ Thln. Wasser und entfernt die gebildete Traubensäure und Weinsäure durch Darstellung des sauren Ammoniaksalzes. Aus dem Filtrat davon wird durch Calciumacetat Mesoweinsäure und dann durch Bleizucker Aporsorbinsäure niedergeschlagen. — Blättchen oder dünne Rhomboëder. Schmilzt unter Wasserverlust bei 110°. 1 Thl. Säure löst sich in 1,63 Thln. Wasser von 15°. Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniaksalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $Ca.C_5H_6O_7 + 4H_2O$. — $C_5H_4Pb_2O_7 + H_2O$. Nicht krystallinisch. — $Ag_2C_5H_6O_7$. Amorph.

2. **Cassonsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Rohrzucker (SIEWERT, *J.* 1859, 5..) oder Glukonsäure (HOENIG, *J.* 1879, 667) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Zuckersäure, entfernt die gebildete Zuckersäure und Oxalsäure (als oxals. und zuckers. Calcium und als saures zuckers. Ammoniak) und fällt durch Bleizucker die Cassonsäure aus. — Dicker, röthlicher Syrup. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Bildet keine sauren Salze.

$Ba.C_5H_6O_7$ (bei 98°) Niederschlag. Zersetzt sich bei 112—115°. Löslich in Salmiak.

Säuren $C_6H_{10}O_7$.

1. **Trioxyadipinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$ mit Barytwasser (LIMPRICHT, *A.* 165, 269). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. — $Ba.C_6H_8O_7 + {}^1/_2H_2O$ (bei 85°). Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in Alkohol.

2. **Hydruvinsäure.** *Bildung.* Man fällt Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ mit Barytwasser und zerlegt den Niederschlag, unter Wasser, mit CO_2 (BÖTTINGER, *B.* 5, 956). $2C_3H_4O_3 + H_2O = C_6H_{10}O_7$. — $Ba.C_6H_8O_7$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

3. **Glykuronsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von α- oder β-Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ mit 5 procentiger Salzsäure. $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_{10}H_{16}O$ (Campher) (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* 3, 437). — Syrup, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Verdampfen oder Stehen in das krystallisirte Anhydrid $C_6H_8O_6$ über. Liefert bei der

Oxydation mit Salpetersäure oder mit CrO_3 und Schwefelsäure: CO_2, Ameisensäure und Camphersäure.

Das neutrale Baryumsalz $Ba.(C_6H_9O_7)_2$ ist amorph, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol fällbar. Ein basisches Baryumsalz erhält man durch Fällen einer conc. wässrigen Lösung der Säure mit Barytwasser. — Das neutrale Bleisalz krystallisirt in kleinen Säulen und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; das basische Bleisalz ist unlöslich.

Anhydrid $C_6H_8O_6$. Monokline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in Alkohol. Die syrupartige, wässrige Lösung wird aber durch Alkohol nicht unmittelbar gefällt. Rechtsdrehend. Reducirt, in der Wärme, Fehling'sche Lösung. Hindert die Fällung des Kupferoxydes durch Alkalien.

4. **Säure** $C_6H_{10}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_9ClO_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit Baryt (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 508). — Syrup. — $Ba_3.(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$. Dicker Syrup, der nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt.

LIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

1. **Carboxytartronsäure** $C(OH)(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von Protokatechusäure. Nach 2stündigem Stehen schüttelt man den Aether (in welchem Pikrinsäure u. a. gelöst bleibt) mit Wasser und neutralisirt die wässrige Lösung mit Soda. Es scheidet sich carboxytartronsaures Natrium ab (GRUBER, *B.* 12, 514). Entsteht auch beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ (BARTH, *M.* 1, 869). — Die freie Säure existirt nicht. Versetzt man das Natriumsalz mit einer stärkeren Säure, so tritt Zersetzung, unter Entwicklung von CO_2, ein.

$Na_2.C_4H_2O_7 + 3H_2O$. Krystallpulver, in Wasser beinahe unlöslich. Verliert bei 80—90° langsam $2H_2O$ (BARTH). Zersetzt sich bei 100° oder beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 und Natriumtartronat. $Na_2.C_4H_2O_7 = CO_2 + Na_2.C_3H_2O_5$. — $Ba_3(C_4HO_7)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst das Natriumsalz bei 0° in verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit Barytwasser (B.). — Voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verliert erst bei 215—220° alles Wasser.

2. **Citronensäure** $C_6H_8O_7 + H_2O = CH_2(CO_2H).CH(CO_2H).CH(OH)(CO_2H) + H_2O$ (?).
Vorkommen. Sehr verbreitet in Früchten, Wurzeln, Blättern. Frei und neben wenig oder gar keiner Aepfelsäure: in den Früchten von Citrus medica, Citrus Aurantium, Vaccinium vitis idaea (Preifselbeeren), Vaccinium oxycoccos (Moosbeere)....; in Drosera intermedia (G. STEIN, *B.* 12, 1603); neben Aepfelsäure: in den Früchten von Ribes grossularia (Stachelbeere), Ribes rubrum (rothe Johannisbeere), Vaccinium Myrtillus (Heidelbeere oder Blaubeere), Rubus idaeus (Himbeere), Rubus chamaemorus,...; neben Aepfelsäure und Weinsäure: im Marke der Tamarinden, in den Vogelbeeren. An Kali und Kalk gebunden im Tabak, im Milchsaft von Lactuca sativa u. s. w. — Citronensäure findet sich ferner in der Krappwurzel (ROCHLEDER, *A.* 80, 322), in den Blättern von Rubia tinctorum (WILLIGK, *A.* 82, 343), in einigen Pilzen (DESSAIGNES, *A.* 89, 120), in den Runkelrüben (MICHAELIS, *J.* 1851, 394), an Kalk gebunden (SCHRADER, *A.* 121, 370), in den Eicheln (BRACONNOT, *J.* 1849, 486), in den unreifen Früchten von Solanum Lycopersicon (BERTAGNINI, *J.* 1855, 478; PLUMMER, *J.* 1860, 562; LANCASTER, (*J.* 1860, 56... will daneben Aepfelsäure gefunden haben); im Frühlingssaft des Weinstocks, neben Weinsäure u. s. w. (WITTSTEIN, *J.* 1857, 520). — *Darstellung.* Man lässt Citronensaft gährend sättigt mit Kalk, erhitzt die Lösung zum Kochen, filtrirt kochendheifs und zerlegt den gefällten citronensauren Kalk mit Schwefelsäure. 100 Thle. Citronen geben $5^1/_2$ Thl. Citronensäure. Rothe Johannisbeeren geben etwa 1% Citronensäure (TILLOY, *Berz. Jahresb.* 8. 2..., Preifselbeeren geben 1—1,2% Säure (GRAEGER, *J.* 1873, 590); in 1 Liter Saft von reifen Maulbeeren sind 26,85 g Citronensäure enthalten (WRIGHT, PATTERSON, *B.* 11, 15... — Nach PERRET (*Bl.* 5, 42) soll der gegohrene Citronensaft mit Magnesia neutralisirt und die Lösung durch Aufkochen gefällt werden.

Anwendung der Citronensäure: in der Kattundruckerei, in der Medicin, im häuslichem Gebrauch und zu Getränken.

Rhombische Prismen. Spec. Gew. = 1,542 (SCHIFF, *A.* 113, 190), = 1,553 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Löslich in $^3/_4$ Thln. kaltem Wasser (VAUQUELIN); 100 Thle. Weingeist von 80% lösen bei 15° 87 Thle. krystallisirte Citronensäure (SCHIFF). Bei 15° lösen 100 Thle.

(90°.) 52,85 Thle., 100 Thle. absol. Alkohol 75,90 Thl.; 100 Thle. Aether 2,26 Thle. ier Citronensäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 244). 100 Thle. wasserfreier Aether lösen krystallisirte Säure (LIPPMANN, *B.* 12, 1650).

Spec. Gew. der wässrigen Citronensäurelösungen

Procentgehalt	Spec. Gew. bei 12°	Procentgehalt	Spec. Gew. bei 15°
4	1,0150	10	1,0392
8	1,0306	20	1,0805
12	1,0470	30	1,1244
16	1,0634	40	1,1709
24	1,0979	50	1,2204
36	1,1540	60	1,2738
		66,1	1,3076
(SCHIFF)		(GERLACH, *J.* 1859, 44).	

dehnung und Siedepunkt der wässrigen Citronensäurelösungen: GERLACH, *J.*

stallisirte Citronensäure schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 153—154°. Erhitzt auf 175°, so geht sie, unter Wasserverlust, in Akonitsäure $C_6H_6O_6$ über; bei der Destillation zerfällt sie in CO_2, Aceton, Itakonsäure und Citrakonsäure $C_5H_6O_4$. rhitzen mit Wasser oder rascher mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° zerfällt nensäure in CO_2, Wasser und Itakonsäure (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867. hitzt man 20 Thle. Citronensäure mit 20 Thln. Wasser und 1 Thl. conc. Schwefelf 170°, so entstehen Akonitsäure und Itakonsäure (PAWOLLECK, *A.* 178, 152). — rtägigem Kochen mit Salzsäure geht Citronensäure theilweise in Akonitsäure ESSAIGNES, *J.* 1856, 463). Beim Erhitzen mit 3—4 Vol. conc. Salzsäure im Rohr —150° entsteht Akonitsäure, bei 190—200° Dikonsäure $C_9H_{10}O_6$, neben einem Gasaus 1 Vol. CO und 2 Vol. CO_2 bestehend (HERGT, *J. pr.* [2] 8, 373). — Beim von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) wird etwas Akonitbildet (MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 356). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstofferden CO_2, Akonitsäure und Citrakonsäure erzeugt (KÄMMERER, *A.* 139, 269; RCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 357). — Von conc. Salpetersäure wird Citronensäure zu re oxydirt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrocitronensäure. — Angesäuerte onlösung oxydirt zu CO_2 und Aceton (PÉAN, *J.* 1858, 585). Neutrale Chamäleongiebt kein Aceton, aber Oxalsäure (PHIPSON, *J.* 1862, 312) und andere Körper HER, *B.* 5, 353). — Erwärmt man 1 Thl. getrocknete Citronensäure mit 2 Thln. hwefelsäure im Wasserbade, so entweicht ein Gasgemenge, aus 5 Vol. CO und O bestehend, es tritt wenig Aceton auf, und in Lösung geht eine Säure $C_3H_6SO_4$. sirt man die saure Flüssigkeit mit $PbCO_3$, entfernt das gelöste Blei durch H_2S llt aus der freien Säure ein saures Baryumsalz dar, so erhällt man Krystalle $)_2)_2Ba$ (bei 60—70°). Dieses Salz reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, in Weingeist. Bei 100° färbt es sich dunkler. Mit Barytwasser gekocht, scheidet ab, und aus der Lösung lässt sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz $SO_4)_2$ (Acetonsulfonsäure? — s. S. 243) gewinnen. — Beim Erhitzen von Citronenit syrupdicker Phosphorsäure entweicht ein Gasgemenge, bestehend aus 1 Vol. 2 Vol. CO_2; ebenso verhält sich Citronensäure gegen Schwefelsäure (VANGEL. 57). — Chlor, in eine wässrige Citronensäurelösung geleitet, an der Sonne, erzeugt aceton C_3Cl_6O. Lässt man Chlor auf eine conc. Lösung von Natriumcitrat einso entstehen Pentachloraceton, $CHCl_3$ und CO_2. — Brom wirkt selbst im direkten ichte und bei 100° nicht auf Citronensäure ein (CLOËZ, *J.* 1861, 370). Brom in s Kaliumcitrat eingetragen, liefert Pentabromaceton. — Aus PCl_5 und Citronenitsteht zunächst das Chlorid $C_6H_5O_4.Cl_3$ (s. Citronensäurechlorid). — $POCl_3$ und säure: SCHIFF, *A.* 172, 360. — Das Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure Citronensäure zu CO_2 und Aceton (PÉAN). — Beim Schmelzen von Citronensäure zkali werden auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Essigsäure gebildet (LIEBIG, *A.* — Natrium ist auf eine alkoholische Lösung von Citronensäure ohne Wirkung *B.* 8, 155, 863; vrgl. KÄMMERER, *Z.* 1866, 709; *B.* 8, 732).

der Gährung von Natriumcitrat mit faulem Fleisch werden CO_2 und Buttersäure (PHIPSON, *J.* 1862, 312); bei der Gährung von Calciumcitrat mit faulem Käse O_2, Wasserstoff und Essigsäure auf (HOW, *J.* 1852, 469). Auch bei der Gährung onensauren Alkalien mit Mandelkleienauszug erhält man CO_2 und Essigsäure

(BUCHNER, *J.* 1851, 376). Calciumcitrat, mit Bierhefe in Berührung, erzeugt CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure (PERSONNE, *J.* 1853, 414). Calciumcitrat, mit Heuwaschwasser und $CaCO_3$ in Berührung, liefert Weingeist, viel reine Essigsäure und wenig Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 1896).

Reaktionen der Citronensäure. Die Citronensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie optisch inaktiv ist, ihre sauren Kaliumsalze in Wasser leicht löslich sind, und dass sie beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe ausgiebt. — Kalkwasser bringt in wässriger Citronensäurelösung, erst beim Kochen, einen Niederschlag hervor. Das Calciumcitrat ist unlöslich in Kali — oder Natronlauge, aber löslich in Salmiak. Erhitzt man die Lösung in Salmiak zum Kochen, so fällt das Calciumcitrat aus und ist nun unlöslich in Salmiak. — Bleizucker giebt einen weifsen Niederschlag, der (nach dem Auswaschen) in Ammoniak löslich ist. — Das Silbersalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung löst. — Charakteristisch für Citronensäure ist das Baryumsalz (s. d.) — Erhitzt man 1 Thl. Citronensäure mit 6 Thln. Ammoniak 6 Stunden lang im Rohr auf 110—120° und giefst dann den Röhreninhalt in flache Schalen, so färbt sich die Flüssigkeit (bei Lichtzutritt) nach einigen Stunden blau und nach mehreren Tagen grün. Die Reaktion gelingt noch mit 10 mmg Citronensäure, aber nicht mit 5 mmg (SABANIN, LASKOWSKY, *Fr.* 17, 74).

Quantitative Bestimmung der Citronensäure. Man versetzt die Lösung, welche nur citronensaure Alkalien enthalten darf, mit Baryumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%). Der Niederschlag von Baryumcitrat wird nach 24 Stunden filtrirt, mit Weingeist (von 63%) gewaschen und als $BaSO_4$ gewogen (CREUSE, *J.* 1873, 970).

Trennung der Citronensäure von der Weinsäure (FLEISCHER, *Fr.* 13, 328). Die (nöthigenfalls durch Essigsäure angesäuerte) Lösung wird mit Kaliumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%) versetzt. Nach einer Stunde filtrirt man den gefällten Weinstein ab und wäscht ihn mit einem Gemenge von 1 Volumen Wasser und 2 Volumen Alkohol. Das Filtrat fällt man mit Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist (von etwa 50%) und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die in Freiheit gesetzte Citronensäure titrirt man mit $\frac{1}{2}$ Normalammoniak.

Citronensaure Salze: HELDT, *A.* 47, 157; KÄMMERER, *A.* 148, 294; 170, 176; LANDRIN, *J.* 1878, 727. Krystallform der Citrate: HEUSSER, *J.* 1853, 412.

$(NH_4)_3.C_6H_5O_7 + H_2O$. Sehr zerfliefsliche, monokline (?) Krystalle (SESTINI, *J.* 1879, 664). — $(NH_4)_2.C_6H_6O_7$. Rhombische und monokline Krystalle (HELDT; HEUSSER). Spec. Gew. = 1,468 — 1,486 bei 20°—22,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $NH_4.C_6H_7O_7$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $(NH_3)_3.(C_6H_8O_7)_2$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $Na_3.C_6H_5O_7 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (HELDT; HEUSSER; SCHABUS, *J.* 1854, 402). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt oberhalb 60° mit $2H_2O$ in monoklinen Krystallen (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,857 bei 23,5° (CLARKE). — $Na_2.C_6H_6O_7 + H_2O$. Nadeln (HELDT); — $Na.C_6H_7O_7 + H_2O$. Spiefse (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + H_2O$. (HELDT); — $K_2.C_6H_6O_7$ (HELDT). Monokline Krystalle (HEUSSER); — $K.C_6H_7O_7 + 2H_2O$ (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + (NH_4)_2.C_6H_6O_7$ (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + Na_3.C_6H_5O_7 + 6\frac{1}{2}H_2O$ (HELDT). Die Darstellung eines Salzes $K_2Na.C_6H_5O_7$ oder $KNa_2.C_6H_5O_7$ gelang nicht (KÄMMERER). —

$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Magnesia in Citronensäure und Verdunsten der Lösung in der Kälte (HELDT). Beim Fällen eines Gemisches von Citronensäure und Magnesiumacetat mit Alkohol (KÄMMERER). — Hält bei 150° noch $1H_2O$ zurück; wird bei 210° wasserfrei (HELDT). Sehr leicht löslich in Wasser. (Abführungsmittel.) — Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so fällt ein krystallinischer Niederschlag $Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_6 + 13H_2O$ aus (KÄMMERER). — Das dreibasische Magnesiumsalz löst sich in NH_3; die Lösung giebt beim Einkochen zunächst das Salz $Mg_8(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$ und dann $Mg_8H_1(C_6H_4O_7)_5 + 3H_2O$. (KÄMMERER, *A.* 170, 181). Andere Magnesiumsalze: KÄMMERER, *A.* 148, 312. — $Mg(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIN). — $Ca_3.(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von citronensaurem Alkali mit genügend Chlorcalcium. Der entstehende Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch. Freie Citronensäure wird durch überschüssiges Kalkwasser erst beim Kochen gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erkalten zum Theil wieder auf. — Aus einer Lösung von 1 Thl. Calciumacetat in 300 Thln. Wasser wird durch Natriumacetat, erst nach einigen Tagen, ein Niederschlag $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ gefällt (KÄMMERER); — $Ca.C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT). — $Sr_3.(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ (HELDT; KÄMMERER); — $Sr.C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT); — andere Strontiansalze: KÄMMERER, *A.* 148, 301. — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$. Fällt als amorpher Niederschlag aus beim Vermischen von citronensaurem Alkali mit einem Baryumsalze (H.). Aus sehr verdünnten Lösungen fällt das Salz mit $5H_2O$ aus (K.). Erhitzt man das Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2$ mehrere Stunden lang mit Baryumacetat auf dem Wasserbade, so geht es in das Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ über, dessen charakteristische Krystallform unter dem Mikroskope erkannt werden kann (KÄMMERER, *Fr.* 8, 298). Das 7fach und das 5fach gewässerte Baryumsalz gehen beim Digeriren mit Ammoniak, auf dem Wasser-

das $3^1/_2$fach gewässerte Salz über (K., A. 170, 178). — $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$. Scheidet er wässrigen Lösung beim Kochen körnig-krystallinisch aus. Das einmal ausgeschiedene Salz r löslich in Wasser. — $Cd_3(C_6H_5O_7)_2$. Das aus kalten Lösungen ausgeschiedene Salz h, wird bei einigem Stehen krystallinisch und hält $10H_2O$. Aus heifsen Lösungen wird pher Niederschlag mit $5H_2O$ erhalten, der beim Kochen unter Wasser schmilzt und rstündigem Erhitzen krystallinisch wird (K., A. 178, 309). Aus der ammoniakalischen es Salzes scheidet sich beim Abdampfen zunächst das Salz $Cd_6H_2(C_6H_4O_7)_5 + 18H_2O$ ab und dann das mikrokrystallinische Salz $Cd_6H_2(C_6H_4O_7)_5 + 27H_2O$ (K., A. 170, 184). citronensäure (SCHEIBE, J. 1879, 664). 2 Mol. Citronensäure vermögen 1 Mol. Bor-Lösung zu halten. Beim Verdunsten hinterbleibt Bordicitronensäure $C_{12}H_{15}(BO)O_{14}$ bei 80°), eine strahlig-krystallinische Masse. Sie ist zerfliefslich, inaktiv, bräunt Curcu-: wird durch Kochen mit Kalkwasser gefällt. — Durch Versetzen der Lösung citronen-kalien mit Borsäure erhält man die Salze: $K.C_6H_6(BO)O_7 + H_2O$, — $K_2.C_6H_4(BO)_2O_7 + K_3.C_6H_5O_7.3HBO_2$ (unlöslich in Alkohol). — Das Salz $K.C_{12}H_{14}(BO)_2O_{14} + 2H_2O$ krys-rombisch. — $Mg(C_6H_7O_7)_2.2HBO_2$, — $Mg_3(C_6H_6O_7)_2.4HBO_2$ und $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 6HBO_2$ ige Massen (SCH.). — $Al(OH)(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (L.). — $Ce.C_6H_5O_7 + 3^1/_2H_2O$ (CZUDNO-1861, 190). — $Tl_3.C_6H_5O_7$ (KUHLMANN, J. 1862, 189). — $La.C_6H_5O_7 + 3^1/_2H_2O$ VICZ, J. 1860, 128). — $Pb_2.C_6H_4O_7$. *Bildung:* Beim Kochen von Ammoniumcitrat ssig (OTTO, A. 127, 179); beim Kochen des Salzes $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$ mit Ammoniak ER, A. 170, 189). Amorph. Hält $2H_2O$ (K.), bei 100° $1H_2O$ (O.); — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$. Beim Fällen alkoholischer Lösungen von Citronensäure und Bleizucker. Der Nieder-amorph und hält $1H_2O$ (H.). Fällt man dreibasisches Natriumcitrat mit Bleinitrat irt den Niederschlag längere Zeit mit viel überschüssigem Bleinitrat, so wird er krys-und hält dann $3H_2O$ (K.). — $Pb.C_6H_6O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in d Ammoniak. — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (bei 100°) (OTTO); — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2.4PbO$ A. 127, 180).

$H_5O_7 + K_3.C_6H_5O_7 + 2^1/_2H_2O$ (THAULOW, A. 27, 334). — $Bi.C_6H_5O_7$ (ROTHER, J. 1). Aus der Lösung des Salzes in warmem Ammoniak krystallisirt: $Bi.C_6H_5O_7.3NH_3$. BARTLETT (Z. 1865, 350) erhielt beim Eintrocknen der ammoniakalischen Lösung $Bi.C_6H_5O_7.NH_3 + 3H_2O$. — $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$. *Bildung:* Beim Erhitzen von etat mit Citronensäure (K.); — $Mn.C_6H_6O_7 + H_2O$ (H.). Hält nur $^1/_2H_2O$ (K.). $_2(C_6H_4O_7)_1 + 15H_2O$; — $Mn_5H_2(C_6H_4O_7)_4 + 18H_2O$ (K.). — $Mn(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$. — $Fe.C_6H_6O_7 + H_2O$. Farbloses Krystallpulver, unlöslich in Wasser, Essigsäure, ure (K., A. 170, 185). Beim Lösen von Eisenoxydhydrat in Citronensäure erhält in der Medicin verwendete Salz $Fe.C_6H_5O_7 + 1^1/_2H_2O$ (RIECKHER, J. 1873, 594). Nach A. 125, 147) entsteht zunächst das Salz $(FeO).C_6H_7O_7 + 2H_2O$, das bei 150° in $Fe.C_6H_5O_7$. Letzteres Salz ist in Wasser löslich und hält unveränderte Citronensäure. — $Fe.C_6H_5O_7.C_6H_8O_7$. Grünes Salz wird in der Medicin verwendet: — $Fe.C_6H_5O_7 + (NH_4)_3.C_6H_5O_7$; $H_5O_7 + NH_4.C_6H_7O_7$ (ROTHER, J. 1876, 565; vrgl. RIECKHER, J. 1873, 595). — $I_4.C_6H_5O_7 + 4H_2O$ (SCHIFF, A. 125, 148). — Beim Verdunsten einer Lösung noxydulcitrat in Ammoniak an der Luft erhielt MÉHU (J. 1873, 570) das Salz $(C_6H_4O_7)_2 + 3H_2O$. — $Fe(OH)(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2O$ (LANDRIN). — $Co_3(C_6H_5O_7)_2$ (H.). Hält bei 100° noch $10H_2O$. — $Co(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIN). — $O_7)_2 + 14H_2O$. Hält bei 100° $3H_2O$ (H.). — $Ni(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (L.). $O_7 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung:* Beim Kochen einer Lösung von Kupferacetat mit Citronen-; beim Erhitzen von Trinatriumcitrat mit 2 Mol. Kupfersulfat; auch aus Citronen-Kupfersulfat in sehr verdünnter Lösung (K.). — Grünes Krystallpulver. Verliert bei O und wird blau; bei 150° ist es wasserfrei (H.). — $Cu_5H(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$ (K., 7). — $Cu(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$ (L.). — $Ag_3.C_6H_5O_7$. Pulvriger Niederschlag (LIEBIG, 8). — Zersetzt sich beim Kochen mit Ammoniak oder mit wenig Wasser, unter Ab-von Silber. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100° in Citronensäure onensaures Silberoxydul $Ag_6.C_6H_5O_7$. Letzteres löst sich langsam in Wasser mit r Farbe (WÖHLER, A. 30, 2). — $Ag_2.C_6H_6O_7$ (BONNEFAHRT, J. 1876, 562); — $O_7.NH_3 + 1^1/_2H_2O$ (WÖHLER, A. 97, 18); — $Ag_2.Ca.C_6H_4O_7$ (CHODNEW, A. 53, 286).

hylcitronensäure $C_7H_{10}O_7 = C_6H_7O_7(CH_3)$. *Bildung:* Entsteht neben Di-ronensäure und unterscheidet sich von Letzterer dadurch, dass ihr Calciumsalz r sehr löslich, und in Alkohol unlöslich ist. Dimethylcitronensaures Calcium kohol leicht löslich (DEMONDESIR).

ethylcitronensäure $C_8H_{12}O_7 = C_6H_6O_7(CH_3)_2$. *Bildung:* Entsteht als Neben-bei der Darstellung von Citronensäuremethylester (ST. EVRE, A. 60, 325; DEMON-SIR, 302).

onensaurer Methylester $C_9H_{14}O_7 = C_6H_5O_7(CH_3)_3$. *Bildung:* Beim Sättigen ung von Citronensäure in Holzgeist mit Salzsäuregas (ST. EVRE, A. 60, 325).

Trikline Krystalle. Schmelzp.: 78,5—79°; siedet bei 283—287°, dabei theilweise in und Akonitsäureester zerfallend (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). Giebt mit PCl_5 **Chlortri allylsäuremethylester** $C_6H_4ClO_6(CH_3)_3$.

Aethylcitronensäure $C_8H_{12}O_7 = C_6H_7O_7(C_2H_5)$. *Bildung* und *Darstellung* Diäthylcitronensäure (CLAUS). Entsteht auch beim Kochen von Citronensäure mit äther (KREITMAIR, *B.* 8, 737). — Kleine nadelförmige Säulen (CLAUS). PETRIEW u (*Ж.* 7, 159) beschreiben die Säure als ein dickes, nicht flüchtiges Oel. Leicht lö Wasser, Alkohol und Aether.

$Na_2.C_8H_{10}O_7$ (bei 100°). Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Zerfliefst an der Luft Das Baryum- und Bleisalz sind krystallinisch und im Wasser sehr leicht löslich. — Ag_2.C Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, daraus in rhombischen Täfelchen kryst (CLAUS). Ist nach PETRIEW u. EGHIS amorph und in Wasser unlöslich.

Diäthylcitronensäure $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_6O_7(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, Aethylcitronensäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensä in Gegenwart von *wenig* Wasser (CLAUS, *B.* 8, 867). Man übergiefst das Prod Aether und schüttelt es hierauf mit Wasser. Die wässrige Lösung wird auf dem bade verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Hierbei Natriumcitrat und ein Theil des äthylcitronensauren Salzes ungelöst. (Durch Löse Rückstandes in Wasser und Fällen mit Bleinitrat kann die Citronensäure dara fernt werden). Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten z äthylcitronensaures Natrium, während das in Alkohol bedeutend löslichere diäthylc saure Salz gelöst bleibt.

Die freie Säure scheint nicht zu krystallisiren. — $Na.C_{10}H_{15}O_7$ (bei 100°). Zerf der Luft. In absolutem Alkohol sehr leicht löslich. — Das Baryum- und Bleisalz sind artige, in Wasser sehr leicht lösliche Massen.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Ci säure mit Alkohol und Schwefelsäure (THÉNARD; MALAGUTI, *A.* 21, 267); beim S einer alkoholischen Lösung von Citronensäure mit HCl (HELDT, *A.* 47, 195; PE 98, 67). — *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Citronensäure in Alkohol m säuregas, digerirt das Gemenge einige Stunden im Wasserbade und verdampft dann i offenen Schale die meiste Salzsäure. Die rückständige Masse wird mit Aether und ve Potaschelösung geschüttelt, die Aetherschicht abgehoben, durch $CaCl_2$ entwässert und ab (CLAUS, *B.* 8, 867). — CONEN (*B.* 12, 1653) nimmt gleiche Theile Citronensäure und al Alkohol, lässt nach dem Sättigen mit HCl 24 Stunden stehen und leitet dann Luft du Flüssigkeit; dann destillirt er aus dem Wasserbade, unter vermindertem Drucke und den Rückstand mit Wasser. Der gefällte Citronensäureester wird sofort im Vacuum d Die Waschwasser enthalten viel Citronenester, den man durch Schütteln mit Aether Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 1,142 bei 21° (M.). Siedep.: 283° (MALAGUTI; Siedep.: 212—213° bei 30—35 mm; 230—233° bei 100 mm; 253—255° bei 2 (CONEN). Spec. Gew. = 1,1369 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (CONEN). Geht be handeln mit Natriumamalgam und wenig Wasser in äthyl- und diäthylcitronensaures Sa — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Aethers in Alkohol entstehen Aethylcitronensäure und eine zweibasche Säure $C_6H_{10}O_6$ (?) (PE EGHIS, *Ж.* 7, 157). — Geht beim Erhitzen mit PCl_3 im Rohr auf 100° in Akon ester (?) über.

Teträthyläther $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_4O_7(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Durch Versetzen ätherischen Lösung des Triäthylesters mit Natrium und dann mit Jodäthyl (Co 12, 1654). — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 290°; siedet unzers 237—238° bei 145—150 mm. Spec. Gew.: = 1,1022 bei 20° (gegen Wasser von 4°). löslich in Wasser. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Citronensäure und Alkoh

Isoamylcitronensäure $C_{11}H_{18}O_7 = C_6H_7(C_5H_{11})O_7$. *Bildung.* Bei längerem D (gleicher Moleküle) von Citronensäure mit Isoamylalkohol bei 120° (BREUNLIN, A.
Warzen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$(NH_4)_2C_{11}H_{16}O_7$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — Na.C — $K.C_{11}H_{17}O_7$. Nadeln. — $Ca(C_{11}H_{17}O_7)_2 + xH_2O$. Blätter. — $Pb_3(C_{11}H_{15}O_7)_2$.

Aethylisoamylcitronensäure $C_{13}H_{22}O_7 = C_6H_6(C_2H_5)(C_5H_{11})O_7$. *Bildung* Sättigen einer Lösung von Isoamylcitronensäure in absolutem Alkohol mit Salz (BREUNLIN). — Dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack.

Citronensaures Glycerin. Bei 20stündigem Erhitzen gleicher Moleküle C säure und Glycerin auf 160° entsteht **Citromonoglycerin** $C_9H_{10}O_8 = C_6H_5$(eine in Wasser unlösliche, glasige Masse, die bei der Behandlung mit Alkali Bleioxyd in Glycerin und Citronensäure zerfällt (BEMMELEN, *J.* 1856, 603). — Erhi

ure mit überschüssigem Glycerin auf 160—170°, so entsteht gelbbraunes Citrodi- $C_{12}H_{18}O_{10} = (C_3H_5)_2O_3.C_6H_6O_7$. — Bei niederer Temperatur wird Glycerinsäure gebildet (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 313) m Erhitzen gleicher Moleküle Glycerin und Citronensäure auf 160° eine faden-Masse $C_9H_{14}O_9$, die sich sehr wenig in Wasser und Weingeist und gar nicht löste. Beim Erhitzen des Gemenges von Citronensäure und Glycerin auf 215° ler Körper $C_9H_{10}O_7$. Derselbe ist fest und löst sich nicht in Wasser, Alkohol er.

mannitan $C_{12}H_{14}O_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen (gleicher Moleküle) von Mannit ensäure auf 130—140° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Amorph, unlöslich in Alkohol und Aether.

romannitan $C_{18}H_{20}O_{15}$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Mannit und 2 Mol. Citronen-140—150° (BEMMELEN). — Fest, indifferent. — Wirkt Citronensäure bei niederer r auf Mannit ein, so entsteht in Wasser lösliche Mannitcitronensäure.

osecitronensäure $C_{21}H_{28}O_{23}$. *Bildung.* Aus Glukose und Citronensäure BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 81).
$O_{23}Ca_4 + H_2O$.

tersaure Citronensäure $C_6H_7(NO_2)O_7$. *Bildung.* Beim Eintragen von ent-Citronensäure in ein Gemenge von 1 Thle. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. wefelsäure. Man verdünnt das Gemenge vorsichtig mit Wasser, entfernt die hwefelsäure durch $BaCO_3$, neutralisirt die Flüssigkeit mit K_2CO_3 und fällt die ronensäure durch Bleiessig (CHAMPION, PELLET, *Bl.* 24, 448). — Unlösther, in jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Giebt mit überschüssigem r einen unlöslichen Niederschlag. — $Ba_3(C_6H_4NO_9)_2$. — $Pb_3(C_6H_4NO_9)_2$.

ylcitronensäure $C_8H_{10}O_8 = C_3H_4(C_2H_3O_2)(CO_2H)_3$.

ylester $C_{11}H_{16}O_8 = C_3H_4(C_2H_3O_2)(CO_2.CH_3)_3$. *Bildung.* Aus citronensaurem r und Chloracetyl (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). Flüssig. Siedep.: 280—282°.

ylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_3H_4(C_2H_3O_2)(CO_2.C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Citronensäure- und Chloracetyl (WISLICENUS, *A.* 129, 192). Flüssig. Siedep.: 288° (corr.). 20° nicht fest; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Kochen mit verdünnter Kalilauge vollkommen zerlegt in Alkohol, Essigsäure ensäure.

nensäurechlorid. PCl_5 wirkt auf entwässerte Citronensäure zunächst nach der ein: $C_6H_8O_7 + PCl_5 = C_6H_7O_6Cl + POCl_3$. Das Chlorid $C_6H_7O_6Cl$ bildet ln. Es zerfällt an feuchter Luft unter Bildung von HCl und Citronensäure. n es auf 100°, so zersetzt es sich in Salzsäure und Akonitsäure $C_6H_6O_6$. Beim des Chlorids $C_6H_7O_6Cl$ mit PCl_5 entsteht ein Oel, vermuthlich Citryl-$C_6H_5O_4Cl_3$; wenigstens zerfällt das Oel durch Wasser in Salzsäure und Citronen-rch weitere Einwirkung von PCl_5 geht das Oel in eine kirschrothe Flüssigkeit eicht Akonitsäurechlorid $C_6H_3O_3Cl_3$ (PEBAL, *A.* 98, 71).

nensäureamide. Durch Erwärmen von Citronensäureäthylester mit alkoholischem auf 75—100° erhielt SARANDINAKI (*B.* 5, 1101) ein amorphes, grünes, hygros-Pulver, das er als Citramethan $C_6H_5O_4(NH_2)_2(OC_2H_5)$ bezeichnet. Es löst sser und Alkohol, aber nicht in Aether. Bleibt Citronensäureäthylester länger lkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in luftdicht verschlossenen Gefäßen werden warzenförmige Krystallaggregate erhalten, die nur oberflächlich grün l und der Formel $C_6H_4O_3(NH_2)_3$ entsprechen. In hoherer Temperatur entn oder blau gefärbte Lösungen (KÄMMERER, *B.* 8, 736).

citronensäure $C_6H_7ClO_7$. *Bildung.* Bei der Anlagerung von unterchloriger Akonitsäure $C_6H_6O_6$ (PAWOLLECK, *A.* 178, 155). *Darstellung.* Man neutralisirt von 174 g Akonitsäure in 1 Liter Wasser nahezu mit Soda und giebt unter guter allmählich 55 g unterchloriger Säure mit Quecksilberoxyd und Chlor bereitet gelöst Wasser hinzu. Nach einigen Stunden fällt man das gelöste Quecksilber durch H_2S mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether.

rst unbeständiger Syrup. Die Salze zerfallen bei gelindem Erwärmen unter ng von Chlormetallen. Die Säure zersetzt sich, schon beim Kochen mit Wasser, in Salzsäure und Oxycitronensäure $C_6H_8O_8$. Vollständig erfolgt diese Umbeim Kochen mit Kalkmilch oder Aetzbaryt. Beim Behandeln mit Natrium-scheint eine Säure von der Zusammensetzung der Citronensäure zu entstehen.

tronensäure $C_6H_8O_7$. *Bildung.* Beim Kochen [illegible] Chlorci[illegible] ureäthylester

mit alkoholischem Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Produktes mit Kali (MORAWSKI, *J.* 1873, 593). — Prismatische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser. Kr lisirt wasserfrei. Giebt beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Nieders — Das Silbersalz reducirt sich beim Kochen leichter als Silbercitrat.

3. **Hydromekonsäure** $C_7H_{10}O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mekonsäure C mit Natriumamalgam (KORFF, *A.* 138, 191). — Syrup. Leicht löslich in Wasser, sc in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (Unterschie Mekonsäure). Zersetzt sich völlig beim Erhitzen. Wird von Brom und Salpete nicht angegriffen. Auch HJ ist ohne Wirkung. Zweibasische Säure; die Salze amorph.

$Ba.C_7H_8O_7$. Pulver, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_7H_8O_7$.I $3H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer neutralen Lösung der Säure mit basischem Blei — Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkaliacetaten. — $Ag_2.C_7H_8O_7 + H_2O$. Körniger N schlag, löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol. Scheidet beim Kochen mit NH_3 metal Silber ab.

LV. Säure $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **Säure** $C_6H_6O_7$.

Bildung. Bei mehrwöchentlichem Durchleiten von Ozon durch eine Lösun (1 Mol.) Pyrogallol und (3 Mol.) Aetzkali in Wasser (BOEKE, *B.* 6, 486). Die L wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerleg mit H_2S und giebt zur freien Säure Barythydrat, aber nicht bis zur vollständigen gung. Man filtrirt von einem amorphen Niederschlage ab und fällt den gelösten durch Schwefelsäure. — Bräunlicher, stark saurer Syrup, in dem kleine Krystalle vo men. Neutralisirt man die Säure nahezu mit Baryt und erwärmt die Lösung, so sc sich das Salz $Ba.C_6H_4O_7$ ab.

2. **Acettricarballylsäure** $C_8H_{10}O_7 = CH_3.CO.C(CH_2.CO_2H)_2.CO_2H$. *Bildung.* Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von Natriumacetbernsteinsäu mit Chloressigester. $CH_3.CO.CNa(CH_2.CO_2.C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5 =$ N $CH_3.CO.C(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ (MIEHLE, *A.* 190, 323). — Acettricarballylsäuretri ester ist flüssig und siedet unter starker Zersetzung bei 280—300°. Beim Koche conc. alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt er vollständig in Al Essigsäure und Tricarballylsäure. $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3 + 4KHO = 3C_2H_5(OH) +$ C.I $+ C_6H_5O_6.K_3$.

3. **Säure** $C_9H_{12}O_7$.

Bildung. Bei der Oxydation von Campher mit Salpetersäure (KACHLER, *A* 153). — *Darstellung.* Siehe Hydrooxycamphoronsäure S. 647. — Die freie Säure hinter nach dem Eindampfen als ein sehr saurer Syrup, der sich zuletzt mit federartigen tallen erfüllt.

$Ba(C_9H_{11}O_7)_2 + 6H_2O$. Krystallpulver, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung mit Bleizucker einen Niederschlag, fällt aber nicht Silberlösung. Auf Zusatz von Kupfer bleibt die Lösung klar: beim Kochen erfolgt eine blaugrüne Ausscheidung von $Cu(C_9H_{11}O_7)_2$, die beim Erkalten vollkommen verschwindet.

4. **Aeskuletinsäure** $C_9H_{12}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Aeskuletin C_9H_6O Baryt (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678).

$Ba(C_9H_{11}O_7)_2$. — $(C_9H_{10}O_6)_6.5PbO$.

Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

LVI. Säuren $C_nH_{2n}O_8$.

Triglykolsäure $C_6H_{12}O_8$. *Bildung.* Lässt man unterchlorige Säure auf ein Gemeng Essigsäureanhydrid und Jod einwirken, ohne dabei zu kühlen, so tritt eine lebhafte Rea ein, und es entsteht eine jodhaltige Säure, welche beim Kochen mit $CaCO_3$ zunächst

:s $(C_6H_9O_8)_2Ca_3$ liefert (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 507). — Die freie Säure , in Wasser und Aether löslich. Bei 140° verliert sie Wasser und verwandelt feste krystallinische Säure $C_6H_8O_6$. — $Ca_3.(C_6H_9O_8)_2$. Feine Nadeln. — Ba_3. H_2O. Prismen, in Wasser ziemlich löslich.

LVII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

$_2O_8$.

äure $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Rohrzucker, MMSDORFF, *A.* 8, 36; GUÉRIN, *A.* 8, 24) oder Milchzucker (LIEBIG, *A.* 113, 4) mit (Vrgl. HESS, *Berz. Jahresb.* 18, 277; THAULOW, *A.* 27, 113). — *Darstellung.* 2 Thle. Zucker mit 7 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,27) bis zur beginnenden , dann lässt man die Flüssigkeit sich bis auf 60° abkühlen und erhält sie bei atur, bis Bräunung eintritt. Die Masse wird mit wenig Wasser verdünnt, von der en Oxalsäure abgesogen und das Filtrat erst mit K_2CO_3 und dann mit Essigsäure ch einigen Wochen oder Monaten krystallisirt saures zuckersaures Kalium, das man akrystallisirt. Die Mutterlauge liefert noch mehr von diesem Salz, aber gemengt Man löst dieses Gemenge in heißem, essigsäurehaltigem Wasser, fällt mit Calcium- und verdampft das Filtrat, nachdem man es mit NH_3 übersättigt hat. Es scheidet res Calcium aus, das man in das saure Kaliumsalz überführt (HEINTZ, *J.*

m Vacuum, über Schwefelsäure, zu einer spröden Masse, die an der Luft anzieht und klebrig wird (HEINTZ, *A.* 51, 185). Leicht löslich in Alkohol, her (H.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Weinsäure und Trauben- (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Giebt beim Destilliren mit Braunstein und Ameisensäure. — Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. endem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine (?) (HEINTZ, *J.* 1860, 260). — Beim Schmelzen mit Aetzkali werden Essig- alsäure gebildet. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird wenig Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet (DE LA MOTTE, *B.* 12, 1572). alz mit (6 Mol.) PCl_5 erwärmt, liefert Chlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ (DE LA , *B.* 12, 1272). — Zuckersaures Ammoniak zerfällt bei 160° glatt in CO_2, NH_3 $C_6H_8O_8(NH_4)_2 = C_4H_5N + 2CO_2 + NH_3 + 4H_2O$ (BELL, LAPPER, *B.* benso zerfällt das Aethylaminsalz in CO_2 und Aethylpyrrol $C_4H_4(C_2H_5)N$. Kali wird durch Caseïn nicht in Gährung gebracht (DESSAIGNES, *J.* 1854, uckersäure ist eine zweibasisch-6atomige Säure. Ihre neutralen Alkalisalze ch, die sauren Alkalisalze sind wenig löslich und krystallisiren gut.

HAULOW; HESS; HEINTZ, *A.* 51, 187; LIEBIG.

O_8 (HESS; HEINTZ). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,22 Thle. und bei 100° z (GUÉRIN). — Ein saures Natronsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden $K.C_6H_9O_8$. Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 404). Löslich in 88—90 von 7° (HEINTZ; *Berz. J.* 25, 473). — $K_2.C_6H_8O_8$. Sehr leicht löslich, krys- (HEINTZ). — $Mg.C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser HEINTZ). $+ H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich ndem Wasser. — $Sr.C_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (LIEBIG). — $Ba.C_6H_8O_8$. Schwer löslich EINTZ). — $Zn.C_6H_8O_8 + H_2O$ (TH.; HEINTZ). Unlöslich in kaltem Wasser. — EINTZ). — $Pb.C_6H_8O_8$ (bei 80°). *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung des iaksalzes in starker Essigsäure mit einer essigsauren Bleizuckerlösung (HEINTZ, *J.* $Pb_3.C_6H_4O_8$. *Bildung.* Beim Kochen des neutralen Salzes mit Bleiessig oder Alkalisalzes mit Bleiessig (LIEBIG; HEINTZ; vrgl. HESS); — $Pb.C_6H_8O_8 + PbCl_2$ 59; 291). — $Bi_2.C_6H_4O_8 + 2H_2O$ (HEINTZ). — $Ag_2.C_6H_8O_8$.

ster $C_{10}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2C_6H_8O_8$. *Darstellung.* Man löst die Verbindung mit g Wasser und fällt mit Na_2SO_4 und Alkohol. Das Filtrat wird im Vacuum d der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen (HEINTZ, *J.* 1858, 252). — kende Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer

$H_{12}O_8 + CaCl_2$. *Darstellung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Kalk in absoluten Alkohol (HEINTZ, *J.* 1858, 252) he Säulen. Unlöslich in Aether. Wird von heißem Wasser in Alkohol, ckersäure zerlegt.

Amid (Saccharamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zuckersäureester (HEINTZ, *J.* 1859, 290).

Amorphes Pulver, löslich in Wasser, etwas löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch kochendes Wasser in zuckersaures Ammoniak verwandelt.

Diacetylzuckersäureanhydrid $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4(C_2H_3O_2)_2O(CO)_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Zuckersäure oder Zuckersäureester mit Chloracetyl (BALTZER, *A.* 149, 238). $C_6H_{10}O_8 + 4C_2H_3OCl = C_{10}H_{10}O_8 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$. — Feine Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol; wenig löslich in Aether.

Tetracetylzuckersäureäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_4H_4(C_2H_3O_2)_4.(CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureesters und Chloracetyl in der Kälte (BALTZER, *A.* 149, 241). — Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

2. **Schleimsäure** $C_4H_4(OH)_4.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker (SCHEELE), Pflanzenschleim und Gummiarten (FOURCROY, VAUQUELIN), Dulcit (LAURENT, *A.* 76, 359) und Melitose (BERTHELOT) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Milchzucker mit 4 Thln. roher Salpetersäure. Nach beendeter stürmischer Gasentwicklung wird kurze Zeit gekocht und die beim Erkalten ausgeschiedene Schleimsäure abfiltrirt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas Schleimsäure, zuletzt bleiben Oxalsäure und Weinsäure in der Mutterlauge (SCHWANERT, *A.* 116, 265).

Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied von Zuckersäure). Unlöslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Wasser in die isomere Paraschleimsäure über. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyroschleimsäure $C_5H_4O_3$. Schleimsaures Ammoniak liefert bei der trocknen Destillation Pyrrol C_4H_5N, Carbopyrrolamid, CO_2 und NH_3. Bei der Destillation des Methylaminsalzes erhält man Methylpyrrol und Dimethylcarbopyrrolamid und bei der Destillation des Aethylaminsalzes Aethylpyrrol, Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthyldicarbopyrrolamid. Das Diäthylamin-, Tryäthylamin- und Diisoamylaminsalz geben aber beim Erhitzen die freien Basen (Diäthylamin u. s. w.) ab (BELL, *B.* 10, 1866). — Verhalten des schleimsauren Anilins und Toluidins: siehe Anilin resp. Toluidin. — Schleimsäure wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Traubensäure (ohne Beimengung von Weinsäure?) oxydirt (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird etwas Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet (CRUM-BROWN, *A.* 125, 19). — Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das Chlorid der Dichlormukonsäure $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$. — Geht beim Erhitzen mit höchst concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 100—150° in Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ über. — Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Oxalsäure (GAY-LUSSAC, *P.* 17, 171). — Schleimsaurer Kalk, mit Fleisch in Berührung, gährt und erzeugt dabei CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und wenig Buttersäure (RIGAULT, *J.* 1860, 263). — Zweibasisch-6atomige Säure.

Salze: HAGEN, *A.* 64, 349; JOHNSON, *A.* 94, 225. — $NH_4.C_6H_9O_8$ (J.). Nadeln. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz; — $(NH_4)_2.C_6H_8O_8$ (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 63, 91). — $(N[C_2H_5]H_3)_2.C_6H_8O_8 + 8H_2O$. Schiefe rhombische Prismen (BELL, *B.* 10, 1861). — $Na.C_6H_9O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (J.); — $Na_2.C_6H_8O_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (H.). Grofse trikline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1878, 727). Verliert bei 100° $4H_2O$. Bei raschem Abdampfen krystallisirt das Salz mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $K.C_6H_9O_8 + H_2O$ (H.). Leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz. — $K_2.C_6H_8O_8$. Krystallkörner (H.). — $Mg.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag (H.). — $Ca.C_6H_8O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Niederschlag, löslich in Essigsäure (H.). — $Ba.C_6H_8O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (H.). — $Pb.C_6H_8O_8 + H_2O$ (bei 100°). Körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Wird bei 150° zimmtbraun und wasserfrei; — $Pb_3.C_6H_4O_8$. *Bildung.* Beim Kochen von Schleimsäure mit Bleiessig (KRUG, *J.* 1861, 368; vrgl. MALAGUTI; HAGEN). — $Fe.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°) H. — $Cu.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Bläulichweifses Pulver (H.). — $Ag_2.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Weifser Niederschlag.

Methylester $C_8H_{14}O_8 = (CH_3)_2.C_6H_8O_8$. *Darstellung.* Wie der Aethylester (MALAGUTI). — Krystalle. Fängt bei 165° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2.C_6H_8O_8$. *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Schleimsäure mit 4 Thln. Vitriolöl, bis das Gemenge schwarz geworden ist, lässt erkalten und giebt 4 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,814) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 63, 86). — Kann nicht durch Behandeln von Schleimsäure mit Alkohol und HCl dargestellt werden (LIMPRICHT, *A.* 165, 254).

Vierseitige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 158°. Löslich in 44 Thln. Wasser von 20° und in 156 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,814) bei 15,5°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, H_2O, Alkohol und Brenzschleimsäure.

Aethylschleimsäure $C_8H_{14}O_8 = C_6H_9O_8(C_2H_5)$. *Bildung.* Wurde von MALAGUTI

b. 27, 512) als Nebenprodukt der Bereitung von neutralem Ester erhalten. *A.* 165, 255) erhielt den Körper durch Kochen des neutralen Esters mit Krystalle. Hält, bei 50° getrocknet, $3H_2O$ (L.). Leicht löslich in Wasser und schwer in Alkohol (M.). Schmilzt unter 100° (L.).
$_{14}O_8$. Giebt mit Salzen von Ba, Sr, Pb, Cu und Ag Niederschläge (M.).

schleimsäure $C_{11}H_{20}H_8 = C_6H_9O_8(C_5H_{11})$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Isoamylalkohol und Vitriolöl mit rauchender Salzsäure (JOHNSON, *J.* 1855, eln oder undeutliche Krystalle. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem

Mucamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des mit Ammoniak (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 27, 513). — Mikroskopische Krysusser). Spec. Gew. = 1,589 bei 13,5°. Etwas löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Giebt bei der trocknen Destillation Carbopyrrolamid, rncyan und etwas Brenzschleimsäure.

ylschleimsäureester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_4(C_2H_3O)_4O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus thylester und Chloracetyl bei 100° (WERIGO, *A.* 129, 195). — Nadeln. Schmelzp. löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Löslich in 244 Thln. Alkohol i 17°. Etwas löslich in kochendem Wasser. Destillirt unter theilweiser Zer-

leimsäure. *Darstellung.* Man dampft eine Lösung von Schleimsäure in usser ab, löst den Rückstand in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft ver-GUTI, *A.* 15, 179).
inden. 100 Thle. kochendes Wasser lösen 5,8 Thle. und bei gewöhnlicher ,36 Thle. auf. Löslich in Alkohol. Geht beim Umkrystallisiren aus kochenn gewöhnliche Schleimsäure über. Verhält sich bei der trocknen Destillation iure. — Die Salze sind in Wasser löslicher als jene der Schleimsäure, mit neutralen Ammoniaksalzes. Vom neutralen paraschleimsauren Natrium . Wasser bei 19° 1,225 Thle. Salz (von schleimsaurem Natrium nur 0,819 Thle.) mit Wasser gehen die paraschleimsauren Salze in schleimsaure Salze über.

LVIII. Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

iure $C_5H_6O_8 = \frac{C(OH).(CO_2H)_2}{CH(OH).(CO_2H)}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von gam auf Oxalsäureäthylester entstehen flüssiger und krystallisirter Desoxaläthyl-*J.* 1861, 599). — *Darstellung.* Man übergiesst 2½-3procentiges Natriumamalgam en Volumen Oxaläther, schüttelt wiederholt und kühlt das (in Cylindern befindliche) Wasser ab. Dann schüttelt man die Masse wiederholt mit Aether aus, giefst den l schüttelt ihn so oft mit kleinen Mengen Wasser, als noch schmierige Massen absden. Die ätherische Schicht wird destillirt und der Rückstand stehen gelassen. t Desoxalsäureester (LÖWIG). — Zur Darstellung der freien Säure versetzt man r mit concentrirter Kalilauge, übersättigt die Lösung schwach mit HNO_3, fällt mit zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S. Die Lösung der freien Säure wird über stet.
iche, krystallinische Masse. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $1H_2O$ (KLEIN. 153). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen iber 45° in CO_2 und Traubensäure. $C_5H_6O_8 = CO_2 + C_4H_6O_6$ (vergl. KLEIN. 157).
O_8. Zersetzt sich bei 130°. — $K_2.C_5H_4O_8$. Krusten. Löslich in 19,4 Thln. °: $K_3.C_5H_3O_8$. Gummiartig; wird bei längerem Stehen über H_2SO_4 krystallinisch. $_2 + 3H_2O$. Pulvriger Niederschlag. — $Ba(C_5H_5O_8)_2$ (bei 110°). Amorphes ich in Wasser (KLEIN). — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2 + H_2O$ (bei 100°); — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2.4PbO$. Niederschlag.

ester $C_{11}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_3.C_5H_3O_8$. Trikline Krystalle. Schmelzp.: 85°. Thln. Wasser von 16°. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit wässriger Salzsäure auf 100° in Alkohol, CO_2 und Traubensäure (LÖWIG, *J.* 1861, 605).
Darstellung von Desoxalester wird, außer der krystallinischen Modifikation ch noch eine ölige Modifikation erhalten. Beim Kochen derselben mit Salzsäure soll eine syrupartige Traubensäure entstehen, welche mit

Kali kein schwer lösliches saures Salz bildet. — Bei längerem Stehen des öligen Esters unter einer Glasglocke schied sich etwas Tartronsäure $C_3H_4O_5$ aus (BRUNNER, *B.* 12, 547).

Isoamylester $C_{20}H_{36}O_8 = (C_5H_{11})_3.C_5H_3O_8$. *Bildung.* Aus Oxalsäureisoamylester und Natriumamalgam (GERDEMANN, *Z.* 1865, 50). — Oelig.

Diacetyldesoxaläthylester $C_{15}H_{22}O_{10} = C_5H(C_2H_3O)_2O_8(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Desoxalester und Chloracetyl (BRUNNER, *B.* 12, 543) oder Essigsäureanhydrid (KLEIN). — Oelig.

Beim Behandeln von Desoxalsäure-Aethylester mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein rothbraunes, amorphes Pulver $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$ (bei 100°), das in Wasser sehr leicht löslich ist (BRUNNER).

Nach BRUNNER (*B.* 3, 974) kommt dem krystallisirten Desoxalsäureäthylester die Formel $C_6H_5O_9(C_2H_5)_3$ zu, und spaltet sich die freie Desoxalsäure sofort in Traubensäure und Glyoxylsäure: $C_6H_8O_9 = C_4H_6O_6$ (Traubensäure) + $C_2H_2O_3$ (Glyoxylsäure). Stellt man desoxalsaures Kalium dar und verdampft Dieses mit Essigsäure, so soll die Desoxalsäure in die LÖWIG'sche Säure $C_5H_6O_8$ und in Essigsäure(?) zerfallen: $2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2$. KLEIN (*J. pr.* [2] 20, 146) fand alle Angaben LÖWIG's bestätigt und erhielt bei der Zerlegung von Desoxalsäure keine Glyoxylsäure.

2. Oxycitronensäure $C_6H_8O_8 = C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$ mit Basen (Kalk) (PAWOLLECK, *A.* 178, 157). — Trocknet über H_2SO_4 zu einer zähen, zerfließlichen Masse ein, die sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löst. Dreibasische Säure. Die Kalisalze krystallisiren nicht.

$Ca_3(C_6H_5O_8)_2 + 9H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure. Verliert erst bei 210° alles Wasser. — $Ba_3(C_6H_5O_8)_2 + 5H_2O$. Amorphes Pulver, in Wasser noch schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Cd_2.C_6H_4O_8 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln; sehr wenig löslich in Wasser.

LIX. Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

1. Acetylentetracarbonsäure $C_6H_6O_8 = \begin{matrix} CH(CO_2H)_2 \\ CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Der Aethylester $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Natriummalonsäureester. $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_4$ (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 600). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 75°. Siedep.: 305°. Chlor wirkt erst bei 200° auf den Ester ein und dann unter Abspaltung von CO_2 (CONRAD, *B.* 14, 618).

2. Isoallylentetracarbonsäure $C_7H_8O_8 = (CH_2.CO_2H)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumäthenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, *B.* 13, 2163). $(CH_2.CO_2.C_2H_5).CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + ClCH_2.CO_2C_2H_5 = (CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$. — Die freie Säure bildet langgestreckte Prismen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 151° glatt in CO_2 und Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$. Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Bleisalz ein krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{15}H_{24}O_8 = (C_2H_5)_4.C_7H_4O_8$. Flüssig; siedet unzersetzt bei 199—201° bei 25 mm und unter geringer Zersetzung bei 293—296° (bei 725 mm). Spec. Gew. = 1,102 bei 15°.

LX. Säuren mit 9 Atomen Sauerstoff.

1. Leukonsäure $C_5H_8O_9$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf eine Lösung von krokonsaurem Alkali (WILL, *A.* 118, 183). $C_5H_2O_5$ (Krokonsäure) + O + $3H_2O = C_5H_8O_9$. — Dicker Syrup, der gummiartig eintrocknet. Bleibt bei 100° unverändert; geht, in höherer Temperatur, in Krokonsäure über. Wird von Reduktionsmitteln zu Krokonsäure reducirt: mit $(NH_4)_2S$ entsteht krokonsaures Ammoniak. Liefert mit Zink Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$ (LERCH, *A.* 124, 40).

$K.C_5H_7O_9$. Amorph, schwer löslich in Wasser (W.). — $Ba_3(C_5H_5O_9)_2$ (im Vacuum über H_2SO_4). Flockiger, gelblich weißer Niederschlag (W.). — $Pb_3(C_5H_5O_9)_2$. Blassgelber Niederschlag. — $Ag_3.C_5H_5O_9$.

lulcitsäure $C_6H_{10}O_9$. *Bildung.* Beim Kochen von Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ mit rsäure (spec. Gew. = 1,33) (MALIN, *A.* 145, 197). Man verdampft die Lösung im bade, neutralisirt den Rückstand mit Kalk, fällt die filtrirte Lösung des Kalk- it Bleizucker und zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S. — Körnige Krystalle. Leicht in Wasser, kaum in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

$C_6H_8O_9$ (bei 120°). Löslich in viel Wasser. — $Ba.C_6H_8O_9$ (bei 120°). Krystallinisch. — ,O_9 (bei 120°). Undeutlich krystallinisch. — $Pb_2.C_6H_6O_9$.

xalsäure $C_6H_8O_9$ (von BRUNNER) s. S. 663.

LXI. Säuren mit 10 Atomen Sauerstoff.

uren aus Kohlenoxydkalium (LERCH, *A.* 124, 24). Kohlenoxydkalium $(CO.K)_x$ sich bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit und erzeugt Dihydro-, Hydrocarboxyl- Carboxylsäure, Rhodizonsäure und schliefslich Krokonsäure und Oxalsäure. Be- man unverändertes Kohlenoxydkalium mit verdünnter Salzsäure, so entsteht Tri- rboxylsäure.

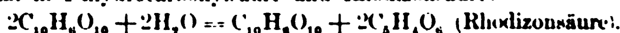
ihydrocarboxylsäure $C_{10}H_{10}O_{10}$. *Bildung.* Beim Behandeln von frischem oxydkalium mit Salzsäure; bei der Reduktion von Dihydrocarboxylsäure $C_{10}H_8O_{10}$,H_2S oder Zink und Schwefelsäure.

ifse Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als in Alkohol. Die Lösungen färben der Luft roth unter Bildung von Dihydrocarboxylsäure. Die Salze sind meist un- und färben sich an der Luft rothschwarz oder roth.

hydrocarboxylsäure $C_{10}H_8O_{10}$. *Bildung.* Behandelt man mit Alkohol ge- s, noch schwarzes Kohlenoxydkalium mit salz- oder schwefelsäurehaltigem Wein- entsteht, bei Luftzutritt, eine rothe Lösung, die beim Abdampfen schwarze Krys- s Kaliumsalzes liefert.

freie Säure bildet schwarze, metallglänzende, monokline Krystalle, die sich an der ht verändern. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Geht Oxydation in Hydrocarboxylsäure, durch Reduktion in Trihydrocarboxylsäure über. Alkalisalze sind krystallisirbar, schwarz, in Wasser löslich, die andern Salze sind der rothe Niederschläge. Alle Salze sind sehr leicht zersetzbar und können nur tabschluss rein erhalten werden. — $Pb_2.C_{10}H_4O_{10} + 2PbO$.

drocarboxylsäure $C_{10}H_6O_{10}$. *Bildung.* Wurde zufällig erhalten bei einer Dar- von Dihydrocarboxylsäure aus zum Theil schon verändertem Kohlenoxydkalium. hbraune bis schwarzbraune Nadeln. Löslich in Alkohol. Wird von Wasser augen- zersetzt in Dihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure:



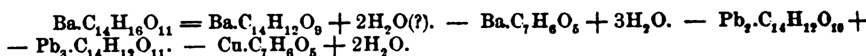
$$2C_{10}H_6O_{10} + 2H_2O = C_{10}H_8O_{10} + 2C_5H_4O_6 \text{ (Rhodizonsäure)}.$$

rboxylsäure $C_{10}H_4O_{10} = C_6O_2(CO_2H)_4$. *Bildung.* Die freie Säure ist nicht be- aus ihren Salzen abgeschieden, geht sie sofort in Rhodizonsäure über: $C_{10}H_4O_{10}$ + $2C_5H_4O_6$. Die Salze entstehen durch Oxydation der Salze der Trihydro-, Dihydro- drocarboxylsäure. — $(NH_4)_3.C_{10}HO_{10}$. Krystallisirt. — $K_3.C_{10}HO_{10}$. Grüne Krystalle; $_{10}O_{10}$.

ycarboxylsäure $C_{10}H_{28}O_{23}$ (?). *Bildung.* Bei der Behandlung von Trihydro-, carboxylsäure und Carboxylsäure mit Chlor oder Salpetersäure (LERCH, *A.* 124, 34). iefe, rhombische Prismen. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich m Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure. Geht beim Erhitzen auf 100° in carboxylsäure über.

LXII. Säuren mit 11 Atomen Sauerstoff.

arumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Glucinsäure, beim Kochen kose mit Barytwasser (REICHARDT, *J.* 1870, 843). Hierbei schlägt sich saccharum- aryum nieder, während die Glucinsäure gelöst bleibt. — Gelbbraunes Pulver, leicht n Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft


$Ba.C_{14}H_{16}O_{11} = Ba.C_{14}H_{12}O_9 + 2H_2O$(?). — $Ba.C_7H_8O_6 + 3H_2O$. — $Pb_2.C_{14}H_{12}O_{10} +$
— $Pb_3.C_{14}H_{12}O_{11}$. — $Cu.C_7H_8O_5 + 2H_2O$.

2. Apoglucinsäure $C_{18}H_{22}O_{11}$ (oder $C_{18}H_{20}O_{10}$?). *Bildung.* Glucinsäure zerfällt Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Apoglucinsäure (MULDER, *A.* 36, Ameisensäure und Essigsäure (REICHARDT, *J.* 1870, 845). — Braun, amorph; leicht l in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Formel: $C_{18}H_{22}O_{11}$ (bei 100°) $C_{18}H_{20}O_{10}$ (bei 120°) (M.), $C_{18}H_{18}O_9$ (bei 140°) (R.). — Wird von Salpetersäure zu säure oxydirt.

Salze: MULDER. — $Ca.C_{18}H_{18}O_{10}$ (bei 130°). Braun, amorph. Löslich in Was $Pb.C_{18}H_{16}O_9$ (bei 140°). — $Ag_2.C_{18}H_{18}O_{10}$.

LXIII. Säure mit 12 Atomen Sauerstoff.

Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Glukose mit Kalk (Pé *A.* 30, 75); beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, 259). Entsteht, neben Saccharumsäure, beim Kochen von Glukose mit Baryt (REICHARDT, *J.* 1870, 844). Beim Kochen von Gerbsäure mit Baryt (KAWALI 1858, 257). — Honigartige Masse. Ist über H_2SO_4 getrocknet: $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O$ $C_{18}H_{24}O_{12}$ (M.); $C_{16}H_{26}O_{13}$ (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Ameisensäure, Essigsäure und Apog säure. Geht beim Kochen mit starken Säuren in Huminsäure über.

Salze: REICHARDT. — $Na_3.C_{24}H_{33}O_{20} + 4H_2O$. — $Mg_2.C_{12}H_{16}O_{11} + 3H_2O$. — $Ca.C_{24}$ $+ 5H_2O$; — $Ca_3.C_{24}H_{30}O_{18} + H_2O$ (M.). — $Ba_3.C_{24}H_{32}O_{21} + 6H_2O$. — $Pb_3.C_{12}H_{16}O_{12}$ (bei $Pb_3.C_{24}H_{30}O_{18}.3PbO$ (M.). — $Al_2.C_{24}H_{32}O_{21} + 3H_2O$. — $Fe_3.C_{24}H_{32}O_{21} + 6H_2O$. —

D. Cyanverbindungen.

Vorkommen. Die Cyangruppe ist in einigen natürlich vorkommenden Verbind (Amygdalin...) enthalten. — *Bildung.* Alle stickstoffhaltigen, organischen Körper geben Glühen mit Natrium Cyannatrium (Reaktion auf Stickstoff). Statt des Natriums (oder Ka kann ein Gemisch, das Kalium zu liefern im Stande ist, benutzt werden. Daher bilde Cyankalium beim Schmelzen von stickstoffhaltiger Kohle mit Potasche. Auch der Stickstoff kann zur Cyanbildung dienen: glüht man ein Gemenge von Potasche und im Stickstoffstrome, so wird Cyankalium gebildet (BUNSEN, PLAYFAIR, *J. pr.* 42 RIEKEN, *A.* 79, 77; DELBRÜCK, *J.* 1847/48, 473). Baryt, mit Kohle gemengt, liefert Glühen im Luftstrome viel Cyanbaryum (MARGUERITTE, SOURDEVAL, *J.* 1860, 22 Ammoniak über ein glühendes Gemenge von Potasche und Kohle geleitet, erzeugt kalium (SCHEELE). Beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen ents Cyanammonium und Wasserstoff (LANGLOIS, *A.* 38, 64) $C + 2NH_3 = CN.NH_4$ + (vrgl. WELTZIEN, *A.* 132, 224). Daraus erklärt sich das Auftreten von Cyanammo im Ammoniakwasser der Gasfabriken. — Ammoniakgas und CO oder die Oxyd Stickstoffes, mit Kohlenwasserstoffen über erhitzten Platinschwamm geleitet, erzeugen ammonium (KUHLMANN, *A.* 38, 62): $CO + 2NH_3 = NH_4.CN + H_2O$. Beim Brenne ammoniakhaltigem Leuchtgas entsteht Cyanammonium (LE VOIR, *J.* 1859, 268; Ro *Z.* 1868, 220). — Beim Schmelzen von Natriumamid mit Kohle im Wasserstoffst entsteht Cyannatrium. $Na.NH_2 + C = CNNa + H_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21. 9 Beim Ueberleiten von CO über Natriumamid entsteht Cyannatrium. $NaNH_2 + CO = Na$ H_2O (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 91). — Bei der Oxydation vieler organischer Verbind mit Salpetersäure entsteht Blausäure, z. B. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf W geist. Beim Verpuffen von Weinstein mit Salpeter wird Cyankalium gebildet. Beso viel KCN entsteht, wenn man ein inniges Gemenge von Kienrufs, Potasche, Kalium und Kaliumnitrit schmilzt (ROUSSIN, *J.* 1858, 232). — Beim Schmelzen von Thier mit Soda wird viel weniger Cyanmetall gebildet, als beim Schmelzen mit Pot (POSSOZ, *J.* 1859, 268). Eine ganz allgemein anwendbare Methode der Darstellung Cyanverbindungen besteht im Entziehen der Elemente des Wassers aus Ammoniaks von organischen Säuren. $R.CO_2H.NH_3 - 2H_2O = R.CN$. Ammoniumoxalat liefert

er Destillation Cyan: $\frac{CO_2.NH_4}{CO_2.NH_4} - 4H_2O = (CN)_2$. Aus Ammoniumacetat entsteht Cyanethyl u. s. w. $CH_3.CO_2.NH_4 - 2H_2O = CH_3.CN$.

In den Cyanverbindungen kann das Cyan vermittelst seines Kohlenstoffes oder seines Stickstoffes an andere Elemente gebunden sein. In den Cyanmetallen ist das Metall meist an den Kohlenstoff gebunden, also Cyankalium $= K.\overset{IV}{C}\,N$. Aber das Cyansilber verhält sich gegen einige Alkyljodüre, als ob das Silber an den Stickstoff gebunden wäre, also $= Ag\overset{V}{N}\,C$; gegen andere Jodüre verhält es sich wie $Ag\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$. Die organischen Cyanverbindungen zerfallen streng in Cyanüre RCN und Isocyanüre (Isonitrile) R.N.C, wo die Kohlenstoffgruppe R einmal mit dem Kohlenstoff und das andere Mal mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist. Bei allen Reaktionen der Cyanüre R.C:N bleibt der Kohlenstoff des Cyans mit der übrigen Kohlenstoffgruppe verbunden: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$; — $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$. Bei den Spaltungen der Isocyanüre trennt sich der Kohlenstoff des Cyans von der übrigen Gruppe ab: $CH_3.NC + 2H_2O = CH_3.NH_2 + CH_2O_2$. Ebenso ist bei den Derivaten der Cyansäure zu unterscheiden, ob die den Wasserstoff des Hydroxyls ersetzenden Atomgruppen mit dem Sauerstoff des Hydroxyls oder mit dem Stickstoff der Cyansäure verbunden sind: $CNOR = (CN).OR$ und $= CO.\overset{III}{N}R$. Ebenso $CNSR = (CN)\overset{II}{S}R$ und $= CS.N.R$. — Bildungswärme von Cyanverbindungen (HCN, KCN, $NH_4.CN$, $Hg(CN)_2$, CNOK, CNCl, CNJ, CNBr): BERTHELOT, *J.* 1871, 76; 1874, 113.

Cyan $(CN)_2$. *Bildung.* Beim Ueberspringen von Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (MORREN, *J.* 1859, 31); — beim Erhitzen von Ammoniumoxalat. — Beim Glühen von Cyanquecksilber (GAY-LUSSAC). — Bei der Bildung von Cyan wird Wärme gebunden (BERTHELOT, *Bl.* 32, 385). — *Darstellung.* Getrocknetes und zerriebenes Cyanquecksilber wird geglüht und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen. Daneben entsteht schwarzes, nicht flüchtiges Paracyan. — Farbloses Gas von stechendem Geruch; brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Spec. Gew. (gegen Luft) = 1,804 (THOMSON). Wird durch Druck (FARADAY, DAVY, *Berz. Jahresb.* 1, 57) oder Abkühlung auf — 20,7° (BUNSEN, *A.* 32, 200) flüssig. Verflüssigt sich bei + 15° unter einem Druck von 3,33 Atmosphären; Tension des condensirten Cyans: BUNSEN. — Spec. Gew. des flüssigen Cyans (gegen Wasser) = 0,866 bei 17,2° (FARADAY). Erstarrt bei noch gröfserer Kälte zu durchsichtigen Krystallen und schmilzt dann bei — 34,4° (FARADAY, *A.* 56, 158). Leitet man einen schwachen Luftstrom auf die Oberfläche von flüssigem Cyan, so erstarrt es sofort (DRION, LOIR, *J.* 1860, 41). Apparat zur Bereitung von flüssigem Cyan: HOFMANN, *B.* 3, 663. — Löslichkeit verschiedener Körper in flüssigem Cyan: GORE, *J.* 1871, 357. — Das flüssige Cyan leitet nicht den elektrischen Strom (KEMP, *A.* 5, 4).

Reibungscoëfficient des Cyans: O. E. MEYER, *J.* 1871, 46; 1873, 17. — Brechung und Dispersion des Cyans: CROULLEBOIS, *J.* 1868, 122; 1870, 170; MASCART, *J.* 1874, 150. — Spektrum des Cyans: LIELEGG, *J.* 1868, 128; WÜLLNER, *J.* 1871, 165; CIAMICIAN, *M.* 1, 635. — Verbrennungswärme (für 1 Mol.) Cyan = 261 200 Cal. THOMSEN, *B.* 13, 1392). — Das Cyan löst sich leicht in Wasser: 1 Vol. Wasser von 20° absorbirt 4,5 Vol. Cyan (GAY-LUSSAC). Die wässrige Lösung färbt sich bald braun, scheidet braune Azulmsäure (PELOUZE, RICHARDSON, *A.* 26, 63) ab und hält Oxalsäure, Ammoniak, Blausäure, CO_2 und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 15, 627). Verdünnte Säuren verhindern die Zersetzung der wässrigen Cyanlösung (GIANELLI, *J.* 1856, 435). Bei Gegenwart von Aldehyd scheidet sich aus der wässrigen Cyanlösung Oxamid $C_2O_2(NH_2)_2$ (LIEBIG, *A.* 113, 246). — Absorption von Cyan durch Cocosnusskohle: 1 Vol. Kohle absorbirt bei 0° 113,7 Vol. Cyan u. s. w. (HUNTER, *J.* 1871, 56; 1872, 46). Erhitzt man die mit Cyan gesättigte Kohle in dem einen Schenkel einer zweischenkligen, zugeschmolzenen Röhre, so condensirt sich das Cyan leicht in dem anderen Schenkel der Röhre (MELSENS, *J.* 1873, 23). — Quecksilber absorbirt etwas Cyan, namentlich bei starkem Druck (AMAGAT, *J.* 1869, 70).

Cyangas wird durch den elektrischen Funken zersetzt unter Abscheidung von Kohle (DAVY; BUFF, HOFMANN, *A.* 113, 135; ANDREWS, TAIT, *J.* 1860, 31). Daneben entsteht Paracyan (BERTHELOT, *J.* 1876, 165). Flüssiges Cyan wandelt sich beim Erhitzen auf 500° zum Theil in Paracyan um. — Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trocknes Cyan; bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht ein gelbes Oel (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 93). Kalium und Natrium verbrennen bei gelindem Erwärmen in Cyangas zu KCN, resp. NaCN. Verbindet sich mit Zn, Cd und Fe bei 300°; verbindet sich bei 500—550° mit Wasserstoff zu Blausäure (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 18, 380). — Beim Glühen von Potasche im Strome von

Cyan entstehen Cyankalium und Kaliumcyanat (WÖHLER). Dieselben Körper beim Auflösen von Cyan in Kalilauge: $2CN + 2KHO = KCN + KCNO + H_2O$. — Ammoniak absorbirt viel Cyan und erzeugt damit Azulmsäure, Blausäure, Oxal Harnstoff (WÖHLER, *P.* 3, 177; 12, 253). — 1 Mol. Cyan $(CN)_2$ verbindet Gegenwart von Wasser, mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff (zu $C_2N_2.H_2S$) und bei von Alkohol mit 2 Mol. (zu $C_2N_2H_4S_2$) (s. S. 480). — Beim Behandeln von starker, wässriger Salzsäure, in der Kälte, wird Oxamid gebildet (SCHMIDT, GLU 66). — Cyangas, in wässrige Aldehydlösung geleitet, erzeugt Aethylidend $(NH_2.C_2O_2.NH)_2.C_2H_4$. — Cyangas wird von mit Salzsäuregas gesättigtem Alkoho absorbirt und liefert dabei NH_4Cl, Chloräthyl, Oxalester und wenig Ameisenester (*A.* 158, 118); daneben entstehen Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und salzsaurer Ox $\dot{N}H:C.CO_2.C_2H_5$ / $\dot{N}H:C.CO_2.C_2H_5$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). — Starke Jodwasserstoffsäure der Kälte, das Cyan in Oxamid über (SCHMITZ, GLUTZ); beim Kochen mit S spec. Gew. = 1,96 entsteht Amidoessigsäure (EMMERLING, *B.* 6, 1352). C_2N_2 - $2H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4J + J_4$. Beim Erhitzen mit stark überschüssi vom spec. Gew. = 2,0 auf 280° werden NH_3, Aethan C_2H_6 und Oxalsäure (BERTHELOT, *J.* 1867, 347). — Mit Wasserstoff verbindet sich Cyan bei elektrischer Entladung zu Blausäure. — Beim Behandeln mit Zinn und Salzs Cyan in Aethylendiamin über (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 371) $CN.CN + H_8 = CH_2(NH_2).C$ — Cyan lagert sich direkt an aromatische Basen (Anilin..) und Amidosäuren

Paracyan $(CN)_x$. *Bildung.* Beim Glühen von Cyanquecksilber (JOHNST *Jahresb.* 10, 72), Cyansilber (THAULOW, *Berz. Jahresb.* 23, 81) oder Azulmsäu STON, *A.* 22, 280). Cyan verwandelt sich beim Erhitzen auf 500° langsam in (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 299). — *Darstellung.* Man erhitzt Cyanquecksil geschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf 400° und lässt über das Produkt bei streichen (TROOST, HAUTEFEUILLE). — Braunschwarze, lockere Masse. Unlöslich i und Alkohol. Wird von Salpetersäure nicht verändert (DELBRÜCK, *A.* 64, : 860° verwandelt sich das Paracyan völlig in Cyan (TROOST, HAUTEFEUILLE). in festen Alkalien unter Zersetzung (?). — Zerfällt beim Glühen im Wasserstoff Blausäure, Ammoniak und Kohle (D.).

Beim Glühen von Cyansilber entsteht kein Paracyansilber sondern ein von Paracyan und Silber. Das Letztere kann aus dem Gemenge durch Queck gezogen werden (TR., H.).

Ammoniakderivate des Cyans (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 947). **minsäure** $C_4H_5N_5O = CN.C(OH).C(NH_2).CN$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Ox $\dot{N}H - \dot{N}H$ Oxaminsäure, beim Einleiten von Cyan in wässriges Ammoniak. Je verdünnter ist, um so weniger wird Azulminsäure gebildet. — Braune Flocken. Schwer reinem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluorescirt violett, jene in Schwefelsäure grün. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_3 und M säure $C_4H_4N_4O_2.C_4H_5N_5O + H_2O = NH_3 + C_4H_4N_4O_2$. Geht bei der Oxyd Salpetersäure oder $KMnO_4$ in Azulmoxin über.

2. **Azulmoxin** $C_4H_3N_5O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt Azulminsäure mit Sa (spec. Gew. = 1,4) auf dem Wasserbade, bis die Lösung rothgelb geworden ist, und k die beim Erkalten anschiefsende Verbindung aus Salpetersäure um. — Rothgelbes pulver. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in conc. Schwefelsäure, di zeigt eine intensive hellgrüne Fluorescenz. Löslich in NH_3; die Lösung giebt m nitrat eine braune, flockige Fällung.

3. **Hydrazulmin** $C_4H_6N_6 = CN.C(NH_2).C(NH_2).CN$. *Bildung.* Beim Zu $\dot{N}H - \dot{N}H$ bringen von trocknem Cyan mit überschüssigem, trocknem Ammoniak. $C_4H_6N_6$ $2NH_3$. — Pechschwarze, glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen schmelzen und hinterlässt Paracyan. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort und Azulminsäure (Hydrazulmoxin). $C_4H_6N_6 + H_2O = NH_3 + C_4H_5N_5O$.

Bei der freiwilligen Zersetzung der wässrigen Lösungen von Cyan, Blaus Cyankalium scheiden sich braune Flocken ab, vermuthlich zum gröfsten Theile a minsäure bestehend. Lässt man eine mit etwas Wasser und einer Spur A versetzte Blausäure einige Zeit stehen, so scheidet sich ein röthlich-schwarzer K dessen Hauptmasse aus Azulminsäure $C_3H_3N_3O$ besteht (GAUTIER, *A. ch.* [4] vrgl. MILLON, *J.* 1861, 337). Dieselbe ist braunschwarz, amorph, unlöslich in Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löslich in conc. Kalilau

nc. H_2SO_4 oder conc. HNO_3. Die Lösung in Säuren giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag g $C_4H_4N_4O$. LESCOEUR und RIGAULT (*Bl.* 31, 473) zogen aus der rohen Azulminsäure n fuchsrothes, amorphes Pulver $(CNH)_4.H_2O$ aus, das sich in Alkohol mit dunkelrother arbe löste, aber in Wasser nur wenig löslich war.

Cyanwasserstoff (Blausäure, Formonitril) HCN. *Vorkommen.* Als Amygdalin (mit Glukose und Benzaldehyd verbunden) in den bitteren Mandeln, Kirschlorbeerblättern u. s. w. — *Bildung.* Aus Cyan und Wasserstoff durch dunkle, elektrische Entladung (BOILLOT, *J.* 1873, 293); oder durch Erhitzen auf 500—550° (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 18, 380). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff (BERTHELOT, *A.* 150, 60): $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$; ebenso aus Stickstoff und Benzol; NH_3 und Aetherdampf ... (PERKIN, *J.* 1870, 399). Beim Anzünden einer wässerigen Methylaminlösung hält der Rückstand Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). Beim Durchleiten von NH_3 und $CHCl_3$ durch eine glühende Röhre oder durch Erhitzen von $CHCl_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° entstehen Cyanammonium und Salmiak (HEINTZ, *A.* 100, 369). $CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4.CN + 3NH_4Cl$. Beim Vermischen von Chloroform mit Ammoniak und Kalilauge (HOFMANN, *A.* 144, 116). — Bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure (z. B. von Weingeist), Paraffin (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 66); beim Kochen einiger Nitroverbindungen (Dinitrobenzol, Pikrinsäure ...) mit Natronlauge (HÜBNER, POST, *B.* 5, 408). Bei der Zerlegung von Cyanmetallen durch Salzsäure; alle einfachen Metallcyanüre, selbst Cyansilber, werden bei der Destillation mit Salzsäure vollständig zersetzt. Die Doppelcyanüre des Eisens und Kobaltes werden durch Salzsäure nur unvollkommen zerlegt. — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 10 Thln. gröblich zerstoſsenem, gelben Blutlaugensalz, 7 Thln. Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser (WÖHLER, *A.* 73, 219). Will man wasserfreie Säure bereiten, so destillirt man die wässrige Säure und fängt nur die anfangs übergehenden Theile auf. Dieselben werden durch $CaCl_2$ entwässert und aufs neue destillirt.

Bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 26,5°; erstarrt bei —15° (GAY-LUSSAC). Bei raschem Einblasen von Luft auf eine dünne Schicht wasserfreier Blausäure wird Letztere zum Erstarren gebracht. Spec. Gew.: = 0,7058 bei 7°, = 0,6969 bei 18° (GAY-LUSSAC). — Bildungs- und Verbrennungswärme: BERTHELOT, *J.* 1874, 114. Wasserfreie Blausäure brennt mit violetter Flamme. Die vollkommen reine Säure ist beständig; in Gegenwart einer Spur Ammoniak oder Cyanammonium zersetzt sie sich aber unter Abscheidung brauner Azulminsäure (GAUTIER, s. S. 668). Versetzt man Blausäure mit einer Spur Salz- oder Schwefelsäure, so wird sie haltbar (LIEBIG, *A.* 18, ...; vrgl. BUSSY, BUIGNET, *J.* 1863, 306). Blausäure mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Beim Mischen von wasserfreier Blausäure mit Wasser findet starke Temperaturerniedrigung (von + 14° bis zu —9°) und Volumverminderung statt (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 64, 69). Tension der wässrigen Blausäure: BUSSY, BUIGNET (*J.* 1864, 77). Erstarrungs- und Schmelzpunkte der wässrigen Blausäure: GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 103. Bildungs- und Verbrennungswärme von CNH: THOMSEN, *B.* 13, 1392. Blausäure zerfällt beim Durchgehen durch eine dunkelroth glühende Porzellanröhre in Wasserstoff, Cyan und etwas Stickstoff (GAY-LUSSAC; DEVILLE, TROOST, ... 1869, 307).

Wasserfreie Blausäure geht bei mehrstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° in einen polymeren schwarzen Körper über, der beim Erhitzen Cyan und Cyanammonium entwickelt und Kohle hinterlässt. Eine ähnliche Zersetzung erfährt die Blausäure durch Erhitzen mit Alkohol oder Aether (GIRARD, *J.* 1876, 308). Concentrirte, mit einem ... Schwefelsäure versetzte, Blausäure zerfällt durch den elektrischen Strom in CO, NH_3 (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305). — Mit wässrigem Wasserstoffsuperoxyd verbindet sich Blausäure zu Oxamid (ATTFIELD, *A.* 128, 128). $H_2O_2 + 2CNH = C_2O_2(NH_2)_2$. Angesäuerte Chamäleonlösung wirkt nicht auf Blausäure in der Kälte, von alkalischer Chamäleonlösung wird Blausäure oxydirt (PEAN, *J.* 1858, 584). Mit wässriger Blausäure ...gt Chlor gasförmiges Chlorcyan; bei Abwesenheit von Wasser setzen sich Chlor und Blausäure, an der Sonne, in HCl und festes Chlorcyan um. Beim Einleiten von Chlor in alkoholische Blausäure entsteht Chloracetalcarbaminsäureester $C_{..}H_{13}ClN_2O_4$. — Von Zink und Salzsäure wird Blausäure in Methylamin übergeführt (MENDIUS, *A.* 121, 139); dieselbe Reaktion erfolgt beim Ueberleiten eines Gemenges von Blausäure und Wasserstoff über auf 110° erhitztes Platinschwarz (DEBUS, *A.* 128, 200). Wasserfreie Blausäure verbindet sich mit trocknen Haloidsäuren (HCl, HBr, HJ) zu krystallisirten Additionsprodukten, welche von Wasser leicht gespalten werden in NH_4Cl und Ameisensäure. $CNH.HCl + 2H_2O = NH_4Cl + CH_2O_2$. Leitet man in eine gut gekühlte Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Detonation ein, unter Bildung von NH_4Cl, C_2H_5Cl, Ameisensäureäthyl-

ester und Diäthylglyoxylsäureester $CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ (PINNER, KLEIN, *B.* 1
$2CNH + 3C_2H_6O + H_2O + 2HCl = CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2NH_4Cl$. Wendet m
absolutem Alkohol, Isobutylalkohol an, so bildet sich Disobutylglyoxylsäureisobu
Wie alle anderen Nitrile $C_nH_{2n+1}.CN$ verbindet sich die Blausäure mit Metallc
($SnCl_4$,$SbCl_5$ ...).

Eisessig wirkt erst bei 200° auf Blausäure ein und erzeugt dann wahrs
Acetylformamid. $CHN + C_2H_4O_2 = C_2H_3O.NH(CHO)$. Destillirt man das Pro
geht Acetamid über, während CO entweicht. $C_2H_3O.NH(CHO) = C_2H_3O.N$
(GAUTIER, *A.* 150, 188). — Die Blausäure ist eine schwache Säure und röthe
Lakmus. Sie zerlegt kohlensaure Salze nur bei Gegenwart einer zweiten Base,
Doppelcyanide entstehen können. $ZnO + K_2CO_3 + 4HCN = ZnCy_2.2KCy + 2H_2($
Beim Neutralisiren von Natron mit Blausäure werden fünfmal weniger Wärme
entwickelt, als beim Neutralisiren mit HCl, HBr oder HJ (THOMSEN, *J.* 1869, 11
118, 126; 1871, 106; BERTHELOT, *J.* 1871, 77, 78). Die Blausäure wird (aus KC
weise durch Borsäure und Phenol ausgetrieben (BERTHELOT, *J.* 1878, 114). — Die B
verbindet sich mit Aldehyden; bei ihrer Einwirkung auf die Ammoniakderi
Aldehyde entstehen complicirte Verbindungen. — Die Blausäure ist ein heftig
1 Tropfen tödtet einen Hund. Dem Entdecker dieser Säure, SCHEELE, waren die
Eigenschaften der Säure nicht bekannt, denn er stellte die Säure dar durch S
von Cyanquecksilber mit Eisenfeile und wässriger Schwefelsäure, bis die Flüssigk
mehr nach Quecksilber „schmeckte". $Hg(N)_2 + Fe + H_2SO_4 = 2HCN + FeSO$
Im Alterthum benutzte man die Blausäure als Gift. Die egyptischen Prie
reiteten diese Säure aus Pfirsichblättern oder Blüthen (d. h. aus Amygdalin) und
damit die Eingeweihten, welche ihre heilige Kunst verriethen. — Als Gegengift
man Chlor oder Bleichkalk. In einem Cadaver lässt sich, nach höchstens 14 Tag
Blausäure nachweisen. — Die Blausäure wurde zuerst von GAY-LUSSAC rein da
(1811) und 1815 analysirt. Derselbe entdeckte auch das Cyan.

Reaktionen auf Blausäure. Man versetzt die Flüssigkeit mit Eisenoxy
Eisenoxydlösung und hierauf mit Natronlauge, bis ein Niederschlag von Eisenoxy
steht, erwärmt gelinde und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Bei Gegenw
Blausäure entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau. — Bei einem Gehalt von
Blausäure in 50000 Thln. Wasser beginnt die Reaktion zweifelhaft zu werden
MÖCKEL, *Fr.* 17, 456). — Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit versetzt n
gelbem Schwefelammonium (LIEBIG, *A.* 61, 126) und einem Tropfen sehr ve
Natronlauge, um der Verflüchtigung von Rhodanammonium vorzubeugen (AL
11, 360). Man verdampft im Wasserbade und prüft den Rückstand mit Eisenchl
Rhodanammonium. $(NH_4)_2S_2 + CNNa = CNNaS + (NH_4)_2S$. (Empfindlichste R
auf HCN; noch bei einer Verdünnung von 1 : 400 0000 nachweisbar) (LINK, Mö

Quantitative Bestimmung der Blausäure. Durch Fällen mit Silberlös
schwach salpetersaurer Lösung und Sammeln des Niederschlags (AgCN) auf ei
wogenen Filter.

Volumetrisch nach LIEBIG (*A.* 77, 102). Die freie Blausäure wird mit
bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, dann etwas NaCl zugegeben und mit
malsilberlösung (10,8 g Silber im Liter) bis zur bleibenden Trübung versetzt.
verschwindet der Niederschlag, infolge der Bildung des Doppelsalzes AgCN.KC
alle Blausäure in dieses Doppelsalz übergeführt worden, so bewirkt ein weitere
von Silberlösung die Bildung eines Niederschlages von AgCl. Jedes Atom Sil
spricht demnach 2 Molekülen Blausäure ($2KCN + AgNO_3 = AgCN.KCN + KN$
lange noch freies KCN in der Lösung ist, giebt das Kochsalz mit der Silberlösung
Niederschlag, denn $AgCl + 2KCN = AgCN.KCN + NaCl$.

Verbindungen der Blausäure mit **Haloïdsäuren** CNH.HCl. *Darstellu*
leitet bei — 10° trocknes Salzsäuregas in wasserfreie Blausäure, erwärmt dann die Masse auf
und lässt wieder erkalten (GAUTIER, *A.* 145, 118). — Krystallinisch, geruchlos. Sehr
kopisch. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in
löslich in absolutem Alkohol. Wird beim Lösen in Waser sofort in NH_4Cl und A
säure zersetzt. Löslich in Eisessig; bei 50—60° entwickelt die Lösung viel HC
trocknem Ammoniak wird die Verbindung in NH_4Cl und NH_4CN gespalten.

2CNH.3HBr. *Darstellung.* Wie die Salzsäureverbindung (GAL, *A. ch.* [4] 17, 3
GAL, *A.* 138, 38). — Krystallinisch. Verflüchtigt sich oberhalb 100° unter Ze
Unlöslich in Aether; wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

CNH.HJ. Bildet sich leichter als die Chlor- oder Bromwasserstoffverbind
ist beständiger (GAUTIER, *A.* 138, 36; GAL, *A.* 138, 38). Rhomboëdrische K
Lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Verflüchtigt sich bei 3?0—40?
schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether.

Verbindungen von Blausäure mit Chloriden: WÖHLER, *A.* 73, 226; KLEIN, *A.* 74, 85. **Chlorborcyanwasserstoff:** MARTIUS, *A.* 109, 81. — $TiCl_4.2CNH$. *Bildung.* Blausäure verbindet sich sehr heftig mit Titanchlorid (W.). — Citronengelbe Rhombenoktaëder. Sehr flüchtig; sublimirt leicht. Raucht an der Luft und zerfliefst. Erhitzt sich stark mit Wasser. Wird von Chlor nicht angegriffen. — $SnCl_4.2HCN$. Sehr flüchtige Krystalle (K.). — $SbCl_5.3HCN$. Prismen. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung (K.). — $FeCl_3.2HCN$. Sehr zerfliefsliche, rothbraune Krystallschuppen (K.).

Bromacetylblausäure: GAL, *A.* 138, 40.

Polymere Blausäure (Amidomalonsäurenitril) $(CNH)_3 = NH_2.CH(CN)_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von wässriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, neben Azulmsäure u. s. w. (LANGE, *B.* 6, 99; WIPPERMANN, *B.* 7, 767). Entsteht auch beim Versetzen von wasserfreier Blausäure mit einem Stückchen festen Cyankaliums, neben einem schwarzen, unlöslichen Körper (LESCOEUR, RIGAUT, *Bl.* 34, 473). Das gebildete Produkt wird mit Aether ausgezogen und die beim Verdunsten des Aethers bleibenden Krystalle aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Trikline (?) Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 140°, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 180°. Verpufft in höherer Temperatur, unter Abscheidung von Blausäure. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,55 Thle. und bei 100° 9—10 Thle. Substanz (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether; löslich in kochendem Benzol. Giebt mit Platinchlorid eine grüne Färbung. Reagirt neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3, HCN und braune Substanzen (Azulmsäure). Wird beim Erwärmen mit Barythydrat oder Salzsäure in CO_2, NH_3 und Glycin gespalten. $NH_2.CH(CN)_2 + 4H_2O = NH_2.CH(CO_2H)_2 + 2NH_3 = NH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + 2NH_3$. — $(CNH)_3.3HCl + 3H_2O$. Amorphe, schwarze Masse. Wandelt sich beim Stehen im Exsiccator in $(CNH)_3.4HCl$ um (LESCOEUR, RIGAUT).

Cyanmetalle. Nur die Alkalicyanüre und das Cyanquecksilber sind in Wasser löslich; alle anderen Cyanüre sind unlöslich und können durch Fällung eines Metallsalzes mit Cyankalium dargestellt werden. Nur die Alkalicyanüre vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen; alle anderen Cyanüre zersetzen sich beim Glühen. Alle einfachen Cyanüre geben beim Kochen mit Salzsäure ihr Cyan als Blausäure ab.

Die Cyanüre der schweren Metalle haben eine sehr grofse Neigung Doppelcyanüre zu bilden. Die alkalihaltigen Doppelcyanüre sind löslich in Wasser; daher löst sich der Niederschlag von Cyanür, den KCN in der Lösung eines Metallsalzes bewirkt, leicht auf in überschüssigem KCN. — Viele Metalle (Zn, Cu, Fe...) lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in wässriger Cyankaliumlösung und Bildung von Doppelcyaniden. Auch Oxyde und viele Sulfide lösen sich in Cyankaliumlösung. Selbst das Platin geht beim Glühen mit KCN in Platincyankalium über.

Von den Doppelcyanüren zeichnen sich einige (besonders jene des Eisens und Kobalts) durch Beständigkeit aus. Während alle anderen Doppelcyanüre beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure das Cyan als Blausäure ausgeben, entlässt gelbes Blutlaugensalz $(4KCN.Fe(CN)_2)$, bei der Destillation mit verd. Salz- oder Schwefelsäure, nur die Hälfte seines Cyans. (In diesen und in ähnlichen Fällen wird nur das Alkalicyanür von der Säure angegriffen). Mit conc. kalter Salzsäure entweicht aus gelbem Blutlaugensalz überhaupt keine Blausäure, sondern es entsteht eine kräftige Säure: $4HCN.Fe(CN)_2$. Die beständigen Doppelcyanüre sind auch viel weniger giftig als die löslichen, unbeständigen Doppelcyanüre. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist (? Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O), werden alle Doppelcyanüre zerlegt. (Analyse derselben): $4KCN.Fe(CN)_2 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$ (ROSE, *Fr.* 1, 288). Auch durch Behandeln mit Silberlösung (ROSE), [illegible] mit ammoniakalischer (WEITH, *Z.* 1869, 381) werden Doppelcyanide leicht und vollständig zerlegt. $4KCN.Fe(CN)_2 + 4AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O = 4AgCN + 2NH_4CN + 4KNO_3 + FeO$. — Beim Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat verpuffen die Cyanüre [illegible].

Quantitative Analyse der Cyanüre (H. ROSE, *Fr.* 1, 194, 288). Man erhitzt [illegible] mit conc. Schwefelsäure, wodurch alle Metalle als Sulfate erhalten werden. — Man kocht die einfachen oder Doppel-Cyanüre mit Wasser und HgO, dann geht alles Cyan als $Hg(CN)_2$ in Lösung, während die Metalle als Oxydhydrate [illegible].

Cyanammonium NH_4CN. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen (LANGLOIS, *Ber. Jahresb.* 22, 81). Aus CHCl₃ und NH_3 [illegible]. — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch von Salmiak und KCN (BERZELIUS) oder [illegible] (BINEAU) oder von ? Thln. gelbem Blutlaugensalz und ? Thl. Salmiak (BINEAU) [illegible].

Würfel. Siedep.: 36° (GAY-LUSSAC). Dampfdichte = 0,79 (entsprechend 4 Volumen; BINEAU, *A.* 32, 230; TROOST, DEVILLE, *J.* 1863, [illegible]). Leicht löslich in Wasser und

Alkohol. (Um eine wässrige Lösung darzustellen, destillirt man 2 Thle. gelbes Blutlaugensalz mit 3 Thln. NH_4Cl und 10 Thln. H_2O (ITTNER). Reagirt alkalisch. Riecht nach Blausäure und Ammoniak. Höchst giftig. Bildungswärme des Cyanammoniums: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1874, 114.

Cyankalium KCN. *Darstellung.* Beim Glühen von gelbem Blutlaugensalz entsteht wohl reines KCN, aber das an Eisen gebundene Cyan geht dabei verloren. Deshalb schmilzt man 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. trockner, sulfatfreier Potasche (LIEBIG, *A.* 41, 285) im eisernen Tiegel (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 130) bei Dunkelrothgluth, bis eine herausgenommene Probe weifs erstarrt (CLEMM, *A.* 61, 250). Dem Präparat ist Kaliumcyanat beigemengt, $4KCN.Fe(CN) + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe$. — Ein cyanatfreies (gemischtes) KCy lässt sich durch Zusammenschmelzen von entwässertem, gelben Blutlaugensalz mit (2 At.) Natrium bereiten (ERLENMEYER, *B.* 9, 1840). $4KCN.Fe(CN)_2 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$. — Vollkommen reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. KHO in 3 Thln. Alkohol (WIGGERS, *A.* 29, 65). Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet.

Krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern. Spec. Gew. = 1,52 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Refraktionsäquivalent: GLADSTONE, *J.* 1868, 119. — Zerfliefst an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. Fast unlöslich in absolutem Alkohol; 1 Thl. löst sich in 80 Thln. kochendem Weingeist (von 95%), viel leichter in 35 procentigem Alkohol (GEIGER, *A.* 1, 50). Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen NH_3 und hält Ameisensäure. Trocknes Kohlensäuregas ist auf trocknes Cyankalium ohne Wirkung; bei Gegenwart von Wasser kann mit der Zeit alle Blausäure ausgetrieben werden. $2KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCN$ (NAUDIN, MONTHOLON, *B.* 9, 1433). Lässt man bei 500—600° Wasserdampf auf ein Gemenge von Platin und KCN einwirken, so verläuft die Reaktion gröfstentheils nach der Gleichung: $4KCN + Pt + 2H_2O = K_2Pt(CN)_4 + 2KHO + H_2$ (DEVILLE. DEBRAY, *J.* 1876, 299). — Bei der Elektrolyse von Cyankalium werden CO_2, NH_3 und KOH gebildet (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305).

Cyankalium ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, besonders bei höherer Temperatur. Es reducirt Metalle nicht nur aus Oxyden, sondern auch aus Sulfiden ($As_2O_3 + 3KCN = 2As + 3KCNO$; — $As_2S_3 + 3KCN = 2As + 3KCNS$). In wässriger Lösung wirkt Cyankalium sauerstoffentziehend auf Di- und Trinitroderivate. — KCN und $KMnO_4$: BAUDRIMONT, *J.* 1879, 322. — Bildungswärme von Cyankalium: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1874, 114.

KCy und SO_2 (ÉTARD, *Bl.* 34, 95). Leitet man SO_2 in eine 40 procentige, kalt gehaltene Cyankaliumlösung, so scheidet sich nach einigen Tagen das Salz $KCN.SO_2.H_2O$ in Nadeln ab. Dasselbe ist in heifsem Wasser viel löslicher als in kaltem, reducirt Silber und Goldlösungen und entwickelt beim Kochen mit Kali NH_3. Beim Glühen entwickelt es Wasser und SO_2 und hinterlässt K_2SO_4 und KCNS. Mit PCl_5 liefert es $POCl_3$ und $SOCl_2$. — Aus der Mutterlauge dieses Salzes scheiden sich, bei weiterem Einleiten von SO_2 und Concentriren, lange Nadeln des Salzes $KCN.KHSO_3.SO_2$ ab. — Verdünnte Säuren scheiden aus der Lösung des Salzes $KCN.SO_2.H_2O$ einen krystallinischen Niederschlag $SO_2.CNK + SO_2.CNH + 3HO_2$ aus, der sich sehr wenig in kaltem Wasser löst und von heifsem Wasser zersetzt wird.

Magnesium-, Calcium-, Strontiumcyanür. Durch Glühen von Kalium-Magnesiumeisencyanür u. s. w. und Auslaugen der Masse mit Wasser erhält man $Mg(CN)_2$ u. s. w. Das Magnesiumcyanür ist weniger leicht durch CO_2 zersetzbar als $Ca(CN)_2$. — Calciumcyanür krystallisirt in Würfeln (SCHULZ, *J.* 1856, 436).

Cyanbaryum $Ba(CN)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle (MARGUERITE, SOURDEVAL, *J.* 1860, 224). — *Darstellung.* Man glüht Kaliumbaryum-Eisencyanür (erhalten durch Fällung von 2 Thln. gelbem Blutlaugensalz mit 1 Thle. $BaCl_2$) bei Luftabschluss und laugt den Rückstand mit Wasser aus (SCHULZ, *J.* 1856, 436). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch die Kohlensäure der Luft rasch zersetzt. Verliert beim Erhitzen im Wasserdampfe auf 300° allen Stickstoff als Ammoniak.

$BaC_3H_7NO_2 = CH_3O.Ba.CN + CH_3.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCN in eine Lösung von BaO in Holzgeist (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 84). — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Holzgeist. Verliert bei 100° 1 Mol. Holzgeist und hinterlässt in stärkerer Hitze $Ba(CN)_2.BaO$.

Cyanzink $Zn(CN)_2$. *Darstellung.* Man leitet Blausäure in Zinkacetat (WÖHLER, *Berz. Jahresb.*, 20, 152; vergl. OPPERMANN, *J.* 1860, 226). — Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in Alkalien. Leicht löslich in KCN; aus dieser Lösung wird durch Na_2S Schwefelzink gefällt (Unterschied und Trennung des Zinks vom Nickel. WÖHLER, *A.* 89, 376). — Cyanzink zersetzt sich erst bei starkem Glühen (RAMMELSBERG, *A.* 64, 300).

$NaCN.Zn(CN)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 163). — $2KCN.Zn(CN)_2$

r. Beim Lösen von ZnO oder $ZnCO_3$ in KCN. Selbst frisch gefälltes ZnS löst sich in
ster Bildung des Doppelsalzes (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 134). — Reguläre Oktaëder.
öslich in kaltem Wasser. — $BaCy_2.ZnCy_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus Zinkvitriol,
arbonat und Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 589). — Große Krystalle. Bedeckt sich
ch an der Luft mit $BaCO_3$.

ancadmium $Cd(CN)_2$. Amorpher Niederschlag (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43,
HÜLER, *A.* 87, 46).
$CN.Cd(CN)_2$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.*, 17, 165). — $2Ba(CN)_2.3Cd(CN)_2 + 10H_2O$
SKY, *B.* 2, 590).

anquecksilber $Hg(CN)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Quecksilberoxyd in Blau-
beim Kochen von Berliner Blau mit HgO und Wasser (SCHEELE).
Quecksilbercyanür $Hg_2(CN)_2$ existirt nicht: aus Oxydulsalzen und Blausäure
doch nur das Cyanid $Hg(CN)_2$. — $Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KNO_3 + Hg$.
lung. Man löst HgO in überschüssiger Blausäure.
adratische Säulen. Spec. Gew. = 3,77 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); 4,0262 bei 12°,
bei 22,2° (CLARKE, *B.* 11, 1504); 3,990—4,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Ziemlich
öslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Es ist das einzige in
lösliche Cyanid eines schweren Metalls und findet daher bei der chemischen
vielfach Berücksichtigung. Wird von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Zer-
im Glühen in Cyan, Paracyan und Quecksilber. — Zerfällt beim Destilliren mit
lzsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, in der Kälte, in $HgCl_2$ und Blau-
aber eine verdünnte wässrige Lösung von Sublimat wird von Blausäure völlig in
ecksilber umgewandelt (BERTHELOT, *J.* 1873, 403). Auch bei der Destillation von
mit verdünnter Salzsäure (oder mit einem Gemenge von NaCl und Oxalsäure)
ht Blausäure (Nachweis derselben PLUGGE, *Fr.* 18, 310). — Beim Glühen von
mit Salmiak entsteht Sublimat. Cyanquecksilber mit gasförmigem Jodwasser-
Dunkelrothgluth erhitzt, erzeugt Methan. $Hg(CN)_2 + 16HJ = 2CH_4 + 2NH_4J$
$+ 12J$ (BERTHELOT, *J.* 1867, 348). — Von Schwefelwasserstoff wird $Hg(CN)_2$
und Blausäure gespalten. — Mit Chlor entstehen $HgCl_2$ und Chlorcyan; ebenso
Brom und Jod ein. — Mit Chlorschwefel entsteht Cyansulfid $(CN)_2S$ (LASSAIGNE,
] 39, 117; LINNEMANN, *A.* 120, 45). — Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1871, 78;
; 1874, 114.
Cyanquecksilber ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es sich direkt
verschiedensten Salze anlagert, besonders leicht an Haloïdsalze.
$NH_4Cl.HgCy_2$ (POGGIALE, *A.* 64, 303). — $2(CHO_2.NH_4).HgCy_2$ (POGGIALE). — $NaCl.HgCy_2$
ALE). — $NaBr.HgCy_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (BERTHEMOT, *Berz. Jahresb.* 12, 156). — $NaJ.HgCy_2$
) (CUSTER, *A.* 68, 323). — Mit Natriumacetat: $2(NaC_2H_3O_2).HgCy_2 + 7H_2O$ (CUSTER). —
$Cy_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (DESFOSSES, *Berz. Jahresb.* 11, 188). Hält $1H_2O$ (DEXTER, *J.* 1862, 233).
$.HgCy_2 + H_2O$ (BRETT). Hält $2H_2O$ (BERTHEMOT). — $KJ.HgCy_2$ (CAILLOT, *Berz.*
3, 106; APJOHN, *Berz. Jahresb.* 12, 157). — *Darstellung.* S. GEUTHER, *A.* 106, 241.
$y.HgCy_2$ (GMELIN, s. dessen Handb. 4, 415). — $KClO_3.HgCy_2$ (?) (POGGIALE, *A.* 64,
. $K_2S_2O_3.HgCy_2$ (KESSLER, *A.* 68, 231). — $2K_2CrO_4.3HgCy_2$ (RAMMELSBERG, *P.* 42,
84, 281; DARBY, *A.* 65, 209; vrgl. GEUTHER, *A.* 106, 241). Hält $1H_2O$ (DEXTER).
$HgCy_2 + 2H_2O$ (POGGIALE). — $CaCl_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $CaBr_2.2HgCy_2$
) (CUSTER). — $CaJ_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $SrCl_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE).
$IgCy_2 + 6H_2O$ (BERTHEMOT). — $SrJ_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (CUSTER). — $BaCl_2.2HgCy_2$ +
OGGIALE). Hält $6H_2O$ (DEXTER, *J.* 1862, 233). — $BaBr_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (BERTHEMOT).
$.2HgCy_2 + 4H_2O$ (CUSTER). — $ZnCl_2.2HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $Zn(NO_3)_2.2HgCy_2$
) (NYLANDER, *J.* 1859, 271). — $2CdCy_2.3HgCy_2$ (SCHÜLER, *A.* 87, 54). — $Cd(NO_3)_2.2HgCy_2$
) (NYLANDER). — $HgO.HgCy_2$. Vierseitige Nadeln (GAY-LUSSAC; JOHNSTON, *Berz.*
20, 168; SCHLIEPER, *A.* 59, 10). Explodirt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in
Wasser. — $3HgO.HgCy_2$ (KÜHN, *Berz. Jahresb.* 12, 156). — $HgCl_2.HgCy_2$ (POGGIALE;
J. 1854, 376). — $Hg_2.C_2O_4.4HgCy_2$ (SAINT-EVRE, *J.* 1854, 376). — $YtCl_3.3HgCy_2$
) (AHLÈN, *Bl.* 27, 365). — $CeCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $ErCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$
). — $LaCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $DiCl_3.3HgCy_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). —
$gCy_2 + 3H_2O$ (POGGIALE). — $Mn(NO_3)_2.HgCy_2 + 5H_2O$ (NYLANDER); — $Mn(NO_3)_2$.
$+ 7H_2O$ (NYLANDER). — $FeCl_2.2HgCy_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (DEXTER). — $Fe(NO_3)_2.2HgCy_2$ +
YLANDER). — $2CoCl_2.HgCy_2 + 4H_2O$ (POGGIALE), — $CoCl_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (DEXTER);
$O_3)_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $NiCl_2.HgCy_2 + 6H_2O$ (POGGIALE); — $NiCl_2.2HgCy_2$
) (DEXTER); — $Ni(NO_3)_2.2HgCy_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $Cu(NO_3)_2.HgCy_2 + 5H_2O$
DER). — $AgNO_3.2HgCy_2 + 2H_2O$ (WÖHLER, *P.* 1, 231). Krystallisirt rhombisch (HAHN,
, 272). — $Ag_2Cr_2O_7.2HgCy_2$ (DARBY, *A.* 65, 210).

anindium. Cyanindium-Cyankalium verliert beim Verdampfen alles Indium
hydrat (MEYER *J.* 1868, 244).

Cyantitan. Nur in Verbindung mit Stickstofftitan bekannt.

Cyanstickstofftitan $CN_4Ti_5 = CN.Ti.Ti(TiN)_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Titansäure mit gelbem Blutlaugensalz (WÖHLER, *A.* 73, 34); beim Schmelzen von KCy im Titanchloriddampf; beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure und Kohle im Stickstoffstrome, bei Platinschmelzhitze (WÖHLER, DEVILLE, *A.* 103, 230). — Beim Schmelzen titanhaltiger Eisenerze im Hochofen. — Kupferfarbene Würfel oder Oktaëder. Spec. Gew. = 5,28 (WOLLASTON). Zerfällt beim Glühen im Chlorgase in Chlorcyan und Chlortitan. Verbrennt heftig beim Erhitzen mit HgO, CuO, PbO oder $KClO_3$, wird aber von Salpetersäure nicht oxydirt. Beim Glühen im Wasserdampfe entstehen Titansäure, Wasserstoff, NH_3 und HCy. Wird leicht oxydirt durch Schmelzen mit $KHSO_4$. Im Cyanstickstofftitan kann die Gruppe (TiN) als dem Cyan (CN) analog betrachtet werden.

Cyanthallium. Cynür TlCN. *Darstellung.* Man versetzt Thalliumoxydullösung mit überschüssiger Blausäure und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether (FRONMÜLLER, *B.* 6, 1178). — Bildet gefällt ein amorphes, nach Blausäure riechendes Pulver. 100 Thle. Wasser von 28,5° lösen 16,8 Thle; scheidet sich aus der heifsen, conc., wässrigen Lösung in Blättchen ab. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Abscheidung von Thallium. Sehr leicht zersetzbar: CO_2 in die wässrige Lösung geleitet, bildet Thalliumcarbonat. Verbindet sich leicht mit Schwefel.

Cyanürcyanid $Tl_2(CN)_4 = TlCN.Tl(CN)_3$. *Bildung.* Beim Sättigen von Thalliumoxyd mit Blausäure (FRONMÜLLER, *B.* 11, 93). — Rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 9,7 Thle.; bei 12° 15,3 Thle.; bei 30° 27,3 Thle. Reagirt neutral. Schmilzt unter stürmischer Entwickelung von Cyan, bei 125—130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Setzt sich mit KJ in Jodthallium und Jodcyan um: $Tl_2(CN)_4 + 3KJ = 3KCN + 2TlJ + JCN$. — Kalilauge und HgO fällen Thalliumoxyd, während Thalliumoxydul gelöst bleibt. Mit H_2S entstehen Schwefel- und Rhodanthallium: $2Tl_2(CN)_4 + 3H_2S = Tl_2S + 2Tl(CNS) + 6HCN$. — Bildet keine Doppelcyanide: $Tl_2(CN)_4 + 4AgNO_3 = Tl(NO_3) + Tl(NO_3)_3 + 4AgCN$; — $Tl_2O_3 + 2AgCN + 6HCN = 2AgCN.TlCN + (CN)_2 + 3H_2O$.

$Zn(CN)_2.2TlCN$. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 8,7 Thle.; bei 14° 15,2 Thle.; bei ... 29,6 Thle. (FRONMÜLLER, *B.* 11, 92). — $Hg(CN)_2.2TlCN$. 100 Thle. Wasser von 1° lösen 7,9 Thle.; bei 10° 10,3 Thle. (FRONMÜLLER). — AgCN.TlCN. 100 Thle. Wasser von ... lösen 4,7 Thle.; bei 16° 7,4 Thle. (FRONMÜLLER).

Cyanblei $Pb(CN)_2.2PbO$. *Bildung.* Beim Fällen von Blausäure mit Bleiessig und Ammoniak (ERLENMEYER, *A.* 72, 265, vergl. KUGLER, *A.* 66, 63). — Verändert sich an der Luft.

Cyanniob. Beim Erhitzen eines Gemenges von Niobsäure, Soda und Kohle bei Nickelschmelzhitze entstehen violettgraue Krystallnadeln. Bei Weifsgluthhitze erhält man eine olivenfarbene Krystallmasse. Diese Körper sind Gemenge von Kohlenstoffniob und Stickstoffniob, etwa den Formeln $CNb.{}^1/_5NNb$; $CNb.{}^2/_3NNb$; $CN.{}^4/_5NNb$ entsprechend (JOLY, *Bl.* 25, 506). Beim Erhitzen im Chlorstrome liefern diese Körper Chlorniob, wenig C_2Cl_6 und hinterlassen Kohle. Beim Erhitzen mit CuO oder PbO erglühen sie.

Cyanchrom. Das freie Cyanchrom ist nicht bekannt, sondern nur dessen Doppelcyanüre. Das Kaliumdoppelsalz entspricht dem rothen Blutlaugensalz, ist aber weniger beständig. — Durch Zerlegen desselben mit Weinsäure oder durch Behandeln des Blei- und Silberdoppelcyanürs mit H_2S beobachtete KAISER sofortige Abscheidung von Blausäure; die Lösung hinterliess beim Verdunsten einen rothgelben, in Wasser unlöslichen Körper $Cr(CN)_3.2HCN$ (?).

$3(NH_4.CN).Cr(CN)_3$. *Bildung.* Aus dem basischen Bleisalz und Ammoniumcarbonat (KAISER, *A. Spl.* 3, 170). — $3KCN.Cr(CN)_3$. *Darstellung.* In eine fast kochende Lösung von 60 g reinem KCN trägt man allmählich 50 g Chromalaun ein, erhitzt eine Stunde unter Zusatz von Wasser, so dass zuletzt das Gesammtgewicht 300 g beträgt. Nach dem Erkalten giebt man 30 g Alkohol (von 80%) hinzu und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. Die Verbindung wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (KAISER, *A. Spl.* 3, 163). STRIDSBERG (*J.* 1864, 304) digerirt 1 Stunde lang eine heifse Auflösung von KCN mit überschüssigem Kaliumchromchlorid. Beim Erkalten krystallisirt das Chromdoppelsalz.

Hellgelbe, monokline Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 30,9 Thle. Salz; unlöslich in absolutem Alkohol (K.). Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure leicht und vollständig zersetzt.

$3PbCy_2.2CrCy_3.Pb(OH)_2$. *Bildung.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleiessig und NH_3 (K.). — $(CrCy_3.5NH_3).CrCy_3 + 1^1/_2H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 53). — $(CoCy_3.4NH_3).CrCy_3 + 1^1/_2H_2O$ (CHRISTENSEN). — $3CuCy_2.2CrCy_3$ (K.). — $3AgCy.CrCy_3$ (K.). Intensiv gelber Niederschlag.

ıangan. $NH_4Cy.MnCy_2$. *Bildung.* Beim Fällen von NH_4CN mit Mangan-ox, FITTIG, *A.* 145, 170). — Grünlicher Niederschlag, löslich in NH_4CN. Aus ng wird, beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol, wieder dieselbe $NH_4Cy.MnCy_2$ abgeschieden. — $4NaCy.MnCy_2 + 8H_2O$. Amethystrothe Spiefse. m Kochen mit Wasser in $Mn(HO)_2$ und das Salz $3NaCy.MnCy_2$. Letzteres mit $2H_2O$ in rothen Prismen oder mit $4H_2O$ in fast schwarzen Oktaëdern (FITTIG, $4KCy.MnCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man legt in eine conc. Lösung von Manganacetat KCy und setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu (FITTIG, EATON). — uadratische Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht asser; die Lösung trübt sich bald und scheidet einen grünen Niederschlag ab, der auch entsteht, wenn man Manganacetatlösung mit KCy versetzt. In KCy r grüne Niederschlag leicht auf, und aus der Lösung wird durch Alkohol das $MnCy_2$ gefällt. — Jod scheidet aus der Lösung von $4KCy.MnCy_2$ schon in alles Mangan als unlösliches, dunkelbraunes Oxyd aus (Unterschied und es Mangans vom Eisen. BEILSTEIN, JAWEIN, *B.* 12, 1528). — Beim Kochen ımangancyanür $4KCy.MnCy_2$ mit Wasser tritt Spaltung in Manganoxydhydrat mmangancyanid $3KCy.MnCy_3$ ein. Letzteres Salz bildet braunrothe Krysst isomorph mit rothem Blutlaugensalz (RAMMELSBERG, *P.* 42, 117; HANDL, 6). Scheidet bei längerem Kochen mit Wasser alles Mangan als $Mn(OH)_3$ — $2CaCy_2.MnCy_2$; — $3CaCy_2.2MnCy_3$ (F., E.). — $2BaCy_2.MnCy_2$; — $3BaCy_2$. , E.).

eisen. Die einfachen Cyanüre $FeCy_2$ und $FeCy_3$ sind nicht bekannt. Der g, welchen KCy in einer Eisenvitriollösung bewirkt, ist kaliumhaltig (FRESENIUS,); er entspricht ungefähr der Formel KFe_2Cy_5 (STÄDELER, *A.* 151, 1). Aus llösung wird durch KCN Eisenoxydhydrat gefällt (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* Die Doppelcyanüre des Eisens sind sehr beständig. Nur die Alkalidoppel-l in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Das Eisen bildet 2 Reihen cyanüren, welche dem Eisenoxydul und Eisenoxyd entsprechen, also $FeCy_2$ oder alten. In den Alkalidoppelcyanüren wird das Eisen weder durch Alkalien noch isulfide gefällt. Nichtsdestoweniger zeigen beide Reihen von Salzen das Verhalten henden Eisensalze. So wird gelbes Blutlaugensalz $4KCy.FeCy_2$ durch Salpeter-r u. s. w. oxydirt, ganz wie alle anderen Eisenoxydulsalze, und geht in rothes $.FeCy_3$ über. Umgekehrt wirken Reduktionsmittel (H_2S, H, HJ) auf rothes ie auf Eisenoxydsalze; $3KCy.FeCy_3 + KJ = 4KCy.FeCy_2 + J$. — Conc. Salz-det aus gelbem Blutlaugensalz Ferrocyanwasserstoffsäure $4HCy.FeCy_2$ aus. en mit verd. Salz- oder Schwefelsäure wird nur ein Theil des Cyans als Blau-reiheit gesetzt. Die Niederschläge, welche die Alkalidoppelcyanüre in der Metalle bewirken, sind unlöslich in Wasser und meist charakteristisch gefärbt daher als ausgezeichnetes Erkennungsmittel vieler Metalle. Dieselben reifsen festes Alkali mit nieder, sind daher von schwankender Zusammensetzung und halb nicht in der quantitativen Analyse verwerthet werden. Nur durch Fällen Ferrocyanwasserstoff können alkalifreie Niederschläge erhalten werden. Dabei ch ferner zu berücksichtigen, dass die anzuwendenden Reagenzien Reduktionen ationen bewirken können. Versetzt man z. B. überschüssiges gelbes Blut-mit Eisenoxydlösung, so geht es allmählich vollständig in rothes Salz über. $_2 + FeCl_3 = 3KCy.FeCy_3 + KCl + FeCl_2$ (SKRAUP, *A.* 186, 380). Bei allen der Alkalidoppelcyanüre erfolgen die Umsetzungen nur innerhalb des Alkali-behandelt man die unlöslichen Niederschläge, welche durch die Alkalidoppel-eugt werden (Berlinerblau ...) mit Kali oder Natron, so wird das an Cyaneisen Metallcyanür zerlegt: es resultirt ein Alkalidoppelcyanür, und ein Metalloxyd heit gesetzt. $4KCy.FeCy_2 + CuSO_4 = 2CuCy_2.FeCy_2 + 2K_2SO_4$, und $2CuCy_2$. $KHO = 4KCy.FeCy_2 + 2Cu(OH)_2$. Verhalten der Eisendoppelcyanüre in der MELSBERG, *J.* 1847/48, 486.

ndungen des Eisencyanürs $Fe(CN)_2$. **Eisenblausäure, Ferrocyan-fsäure** $4HCN.Fe(CN)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung Blutlaugensalz mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure in kleinen Portionen, ckneu Niederschlag in Alkohol und überschichtet die Lösung mit Aether (LIEBIG, . — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen allmählich in Blausäure und eine farblose Verbindung $HCy.FeCy_2$ (?). Färbt Luft grün und dann blau, dabei in Berlinerblau übergehend; schneller erfolgt rgang in wässriger (BERZELIUS) oder alkoholischer Lösung (REIMANN, CARIUS, . $7(4HCy.FeCy_2) + O_2 = 24HCy + 2H_2O + 4FeCy_3.3FeCy_2$. — Kräftige vier-ure. Bildet mit Nitrilbasen schwer lösliche saure Salze (Trennung der

Nitrilbasen von den Aminbasen) (E. FISCHER, *A.* 190, 185). Bildungswärme von 4HC BERTHELOT, *J.* 1874, 113.

$4NH_4Cy.FeCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Aus Eisenblausäure und NH_3 (BERZE Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 16, 129). Entwickelt bein mit Wasser $NH_4.CN$. — $4(NH_4.Cy).FeCy_2.2NH_4Cl + 3H_2O$ (BUNSEN). — ($NH_4.Cy$ $+ 2NH_4Br$ (BUNSEN, HIMLY, *A.* 20, 159). — $[N(CH_3)_4.CN]_4.FeCy_2 + 10H_2O$ und - (BARTH, *J.* 1876, 310). — $[N(C_2H_5)_3]_4.4HCy.FeCy_2$ Blättchen (FISCHER, *A.* 1 $4LiCy.FeCy_2 + 9H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291). — $(2LiCy.2NH_4CN).FeCy_2$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276). — $4NaCy.FeCy_2 + 12H_2O$. Monokline Krystalle (*P.* 36, 413). Weniger löslich als das Kaliumsalz; krystallisirt sehr leicht (W Wird die siedende wässrige Lösung mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, so kr es in farblosen Nadeln mit $9H_2O$ (WEITH, *A.* 147, 329).

$4KCy.FeCy_2 + 3H_2O$ (Gelbes Blutlaugensalz). *Bildung.* Beim Ve eines Eisenoxydulsalzes, selbst von frischgefälltem Schwefeleisen (LIEBIG, *A.* 3 bei Gegenwart von Kali — FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 133) mit überschüssige kalium; beim Lösen von Eisen in Cyankaliumlösung (GEIGER, *A.* 1, 60). Beim von Berlinerblau mit Kalilauge. — *Darstellung.* Wird im Großen bereitet durch Z schmelzen von thierischen Stoffen und Abfällen mit Potasche und Eisen in eisernen Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die ausgeschiedenen Krystalle umkrystallisi

Weil Blutlaugensalz sich in der Hitze zersetzt, ist nicht wohl anzunehmen, Schmelze fertiges Blutlaugensalz enthält (LIEBIG, *A.* 38, 20; REIMANN, *J.* 18 Dasselbe bildet sich offenbar erst beim Lösen aus dem KCN und den Ei (FeS u. s. w.).

Fabrikation und Ausbeute: HABICH, *J.* 1856, 794; BRUNNQUELL, *J.* 1 KARMRODT, *J.* 1857, 625; NÖLLNER, *A.* 108, 8 und besonders: R. HOFFMANN, *A.*

Reinigung. Enthält das käufliche Salz Kaliumsulfat, so löst man es in Was mit Bleiacetat oder mit Baryumacetat und versetzt das Filtrat vom $PbSO_4$ (resp mit Alkohol.

Citronengelbe, tetragonale Krystalle (BUNSEN). Krstallisirt monoklin (W *A. ch.* [4] 16, 294). Spec. Gew. = 1,833 (THOMSON); 1,860 (SCHIFF, *A.* 113, 19 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Eine bei 15° gesättigte wässrige Lösung hat ein sp = 1,14409 (bei 15°) und hält im Liter 258,775 g Salz (MICHEL, KRAFFT, *J.* 18 Unlöslich in Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Lösung (bei 15°) (SCHIFF, *A.* 113, 199).

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
19,1	1,1211	6,4	1,0380
12,8	1,0786	4,25	1,0243
8,5	1,0512	2,12	1,0121.

Geht bei der Elektrolyse zunächst in rothes Blutlaugensalz über und zerf in Berlinerblau, KCy, Cyan und gelbes Blutlaugensalz (SCHLAGDENHAUFFEN, 305; vrgl. SMEE; SCHÖNBEIN, *J. pr.* 30, 145). — Hinterlässt beim Glühen ein von KCy und Kohleneisen (BERZELIUS). $4KCN.Fe(CN)_2 = 4KCN + FeC_2 + N$ TERREIL (*J.* 1876, 310) wird beim Glühen von Blutlaugensalz nur sehr wenig eisen gebildet, sondern die schwarze Masse hält wesentlich Eisen, Eisenoxydulo Kohle. — Beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche entsteht kaliumcyans Cyankalium. — Oxydationsmittel: Chlor, Brom, $KMnO_4$, H_2O_2 (BRODIE, *P.* 1 WELTZIEN, *A.* 138, 142); führen gelbes Blutlaugensalz in rothes über. — Jo mit gelbem Salz eine unbeständige Verbindung. — Salpetersäure erzeugt in de zunächst rothes Salz und dann Nitroprussidwasserstoffsäure. — Soll beim Ko Salmiaklösung in Cyanammonium, KCl und Eisencyanid $Fe(CN)_3$ zerfallen (W *A. ch.* [4] 16, 284). — Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erfolgt Gleichung: $2(4KCy.FeCy_2) + 3H_2SO_4 = 6HCy + 2(KCy.FeCy_2) + 3K_2SO_4$ (WITT 1855, 437; ASCHOFF, *J.* 1861, 338). Beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 entw (FOWNES, *A.* 48, 38). — Beim Kochen mit Wasser und HgO geht alles Cyan als Lösung, während Eisenoxydhydrat, neben Quecksilber, ausgeschieden wird (H. F 1, 300). — Ueberschüssiges Blutlaugensalz, mit Eisenoxydlösung in Berühru allmählich vollständig in rothes Salz über; die Umwandlung erfolgt bei Siedehi (WILLIAMSON, *A.* 57, 239; SKRAUP, *A.* 186, 380). Gelbes Salz reducirt bei gew Temperatur rasch Eisenoxydhydrat zu Eisenoxyduloxyd und geht in rothes S freies Alkali verhindert die Reaktion (SKRAUP). — Bildungswärme des gelbe laugensalzes: BERTHELOT, *J.* 1874, 114.

Volumetrische Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes. Man

)0—300 ccm Wasser, säuert mit HCl (besser mit 1 g H_2SO_4 — GINTL, *Z.* 1867,
ıd versetzt mit (auf Blutlaugensalz gestellter) Chamäleonlösung bis zum Eintritt
ärbung (de HAËN, *A.* 90, 160). Da der Uebergang von Gelb in Roth nicht
ahrzunehmen ist, so empfiehlt GINTL, der Lösung eine Spur eines Eisenoxyd-
usetzen und mit $KMnO_4$ zu titriren, bis die blaugrüne Färbung in Roth übergeht.
endungen des gelben Blutlaugensalzes: zur Darstellung von Blausäure,
au, Cyanüren u. s. w. Da Cyanmetalle beim Erhitzen mit Nitraten oder
heftig detoniren, so ist das gelbe Salz in der Sprengtechnik empfohlen worden
Schiefspulver: 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz, 2 Thle. $KClO_3$, 1 Thl. Rohrzucker —
E (1850); oder 28 Thle. gelbes Salz, 23 Thle. Zucker, 49 Thle. $KClO_3$. POHL, *J.*
).

›indungen des gelben Blutlaugensalzes. 4KCy.$FeCy_2$ + $2NaNO_3$ + 2KNO$_3$
.2KCy).$FeCy_2$ + $4KNO_3$ (MARTIUS, *Z.* 1867, 319). — 4KCy.$FeCy_2$ + 3$HgCy_2$ +
NE, *A.* 35, 357; LÖWE, *J.* 1857, 273).

Cy.3KCy).$FeCy_2$ + $3H_2O$. *Bildung.* Aus 20 Thln. rothem Blutlaugensalz, 1 Thl.
nd überschüssigem Ammoniak (REINDEL, *J.* 1855, 438); — ($2NH_4$Cy.2KCy).$FeCy_2$
Darstellung. Aus (2KCy.$BaCy_2$).$FeCy_2$ und Ammoniumsulfat (REINDEL, *J.* 1867,
eht beim Kochen mit Wasser und MnO_2 in rothes Blutlaugensalz über (PLAYFAIR,
9). — (2LiCy.2KCy).$FeCy_2$ + $3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 274). — (NaCy.3KCy).$FeCy_2$
REINDEL, *J.* 1855, 439; *Z.* 1868, 93); — (2NaCy.2KCy).$FeCy_2$ + $8H_2O$ (REINDEL,
38); — (3NaCy.KCy).$FeCy_2$ + $9H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1868, 601). Hält $12H_2O$ (WYRUBOW,
. — 4RbCy.$FeCy_2$ + $2H_2O$ (PICCARD, *J.* 1862, 125; WYRUBOW; *A. ch.* [4] 16, 307).
$_2$.$FeCy_2$ + 4Be$(OH)_2$ + $7H_2O$ (ATTERBERG, *J.* 1873, 258; vrgl. TOCZYNSKI, *Z.* 1871,
$MgCy_2$.$FeCy_2$ + $6H_2O$ (?) (BETTE, *A.* 22, 152; 23, 115); Verbindungen mit NH_3:
l. 16, 163. — 2$CaCy_2$.$FeCy_2$ + $12H_2O$ (BERZELIUS). Trikline Krystalle; 1 Thl. löst
6 Thln. Wasser von 90° (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 301); — ($CaCy_2$.6NaCy).2$FeCy_2$
, *A. ch.* [4] 21, 283. — 2$SrCy_2$.$FeCy_2$ + $15H_2O$ (BETTE, *A.* 22, 148). Krystallform:
, *A. ch.* [4] 16, 287; 21, 271. Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (WYRUBOW); —
$_2$).$FeCy_2$ + $3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276); — ($CaCy_2$.$SrCy_2$).$FeCy_2$ + $10H_2O$
). — 2$BaCy_2$.$FeCy_2$ + $6H_2O$ (BERZELIUS). Löslich in etwa 1000 Thln. Wasser bei
ı 100 Thln. Wasser bei 75° (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291); — (2KCy.$BaCy_2$).$FeCy_2$
BUNSEN). Hält $5H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 279). — 2$ZnCy_2$.$FeCy_2$ + $3H_2O$
R). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 485); — 4KCy.$FeCy_2$ + 3(2$ZnCy_2$.$FeCy_2$)
(WYRUBOW). — ($CdCy_2$.2KCy).$FeCy_2$ + H_2O (HERRMANN, *A.* 145, 237). WYRUBOW
8, 449) giebt die augenscheinlich unrichtige Formel 4KCy.$FeCy_2$ + 2$CdCy_2$.$FeCy_2$
$_4$ (?).$FeCy_2$ + $11H_2O$. — 2$HgCy_2$.$FeCy_2$ + $2NH_3$ + H_2O (BUNSEN, *P.* 34, 139).
$_3$.3$FeCy_2$ (TISSIER, *J.* 1857, 272). Hält $17H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 18, 446). — ($YtCy_3$.
$_2$ + $2H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — ($CeCy_3$.KCy).$FeCy_2$ + $3H_2O$ (bei 100°)
. 21, 535). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 451); — 4$CeCy_3$.3$FeCy_2$ + $30H_2O$
). — ($ErCy_3$.KCy).$FeCy_2$ + $4H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — 4TlCy.$FeCy_2$
Trikline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,37 Thle. und bei 101° 3,93 Thle.
r, DESCLOIZEAUX, *J.* 1868, 253; vrgl. WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 305).
$Cy_6)_2$ + $25H_2O$ (WYRUBOW); — (K_3.Ti_3)($FeCy_6)_2$ + $11H_2O$ (W.); — 4KCy.$FeCy_2$ +
$_{11}$ + $43H_2O$ (?) (W.); — (K_2.3TiO)($FeCy_6)_2$ + $23H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 24, 357); —
) + $(FeCy_6)_6$ + $110H_2O$ (?) (A.). — ($LaCy_3$.KCy).$FeCy_2$ + $4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198.
.$FeCy_2$ + $4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 458); — $Sn_3(FeCy_6)_2$ + $15^1/_2H_2O$?
; — $Sn_9(FeCy_6)_4$ + $25H_2O$ (?) (WYRUBOW); — 10$SnCy_4$.4KCy.11$FeCy_2$ + $230H_2O$?
G, *Bl.* 24, 357). — 2$PbCy_2$.$FeCy_2$ + $3H_2O$. Wird leicht rein und frei von Kalium
ERZELIUS).
).K_8)($FeCy_6)_4$ + $60H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 24, 356); — $(VdO)_2Cy_4$.$FeCy_2$ + $11H_2O$ ATTER-
(K_{19}Vd)($FeCy_6)_8$ (?) (WYRUBOW). — (5NbO.K_3)($FeCy_6)_6$ + $10H_2O$ (ATTERBERG); —
$FeCy_6$) + $39H_2O$ (?) (WYRUBOW); — (Nb_{16}.K)($FeCy_6)_2$ + $67H_2O$ (?) (WYRUBOW).
Cy_2 + $25H_2O$ (ATTERBERG). — $Bi_2(FeCy_6)$ + $5H_2O$ (?) (WYRUBOW); — Bi_4 $FeCy_6$
1877, 282). — $BiCy_3$.KCy.$FeCy_2$ + $7H_2O$ (ATTERBERG). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW).
$_3$.3$FeCy_2$ + $20H_2O$ (KAISER, *A. Spl.* 3, 169). — $Mo_3(FeCy_6)$ + $8H_2O$ und + $14H_2O$
); — $Mo_4(FeCy_6)$ + $20H_2O$ (W.); — 4KCy.$FeCy_2$ + $Mo_3(FeCy_6)$ + $40H_2O$ (?) W.),
K_7)($FeCy_6)_2$ + $2MoO_3$ + $20H_2O$ (ATTERBERG); — (Mo_7.K_8)($FeCy_6)_2$ + $2MoO_3$ + $12H_2O$
$DiCy_3$.KCy).$FeCy_2$ + $4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). Hält $2H_2O$ (WYRUBOW). — (KW_2
$7H_2O$ (WYRUBOW); — (K_2W_5)($FeCy_6$) + $20H_2O$ (W., vrgl. ATTERBERG, *Bl.* 24, 355). —
+ $10H_2O$ (WYRUBOW); — 4KCy.$FeCy_2$ + 3$Ur_2(FeCy_6)$ + $12H_2O$ (W.); — (K_2.3UrO_2)
$6H_2O$ (ATTERBERG); — (K_8.5UrO_2)($FeCy_6)_4$ + $12H_2O$ (A.).
$_2$.$FeCy_2$ + $7H_2O$ (WYRUBOW); — 4KCy.$FeCy_2$ + 5(2$MnCy_2$.$FeCy_2$) + $4H_2O$ (W.). —
Cy_2 + $7H_2O$ (WYRUBOW); — $Co_2(FeCy_6)_4$ + $22H_2O$ (W.). — 2$CoCy_2$.$FeCy_2$ + $8NH_3$ +
RDA, *Z.* 1869, 369); — 2$CoCy_2$.$FeCy_2$ + $12NH_3$ + $9H_2O$ (CURDA); — (2KCy.$CoCy_2$).

$FeCy_2$ (W.); — $K_5Co_5(FeCy_6)_4 + 14H_2O$ (W.). — $10NH_3.Co_2(NO_2)_2Cy_4.FeCy_2 + 7H_2O$ GENTH, *A.* 104, 314). Hält $6H_2O$ (BRAUN, *A.* 132, 47). — $2NiCy_2.FeCy_2 + 14H_2O$ $11H_2O$ (WYRUBOW). — $2NiCy_2.FeCy_2 + 10NH_3 + 4H_2O$ (REYNOSO, *J.* 1850, 358). — ; $FeCy_2 + 4NH_3 + H_2O$ (REYNOSO); — $2NiCy_2.FeCy_2 + 2NH_3 + 4H_2O$ und $+ 9H_2O$ *J.* 1868, 305); — $2NiCy_2.FeCy_2 + 8NH_3 + 4H_2O$ (G.); — $2NiCy_2.FeCy_2 + 12NH_3 + 9H$ — $(NiCy_2.2KCy).FeCy_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW); — $Ni_4(FeCy_6)_7 + 47H_2O$ (W.); — $4KCy.F$ $(Ni_6K_2)(FeCy_6)_3 + 13H_2O$ (W.).

$2OsCy_2.FeCy_2$ (MARTIUS, *A.* 117, 368). — $2CuCy_2.FeCy_2 + 7H_2O$. **Wird nur aus** $4HC$ und $CuSO_4$ alkalifrei erhalten (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 478). Hält $10H_2O$ (WYRU *ch.* [5] 8, 453); — $Cu.FeH_4O_4(CN)_4$ (BONG, *Bl.* 23, 231); — $2CuCy_2.FeCy_2 + 4NH_3$ (BUNSEN, *P.* 34, 134; MONTHIERS, *J.* 1847/48, 478); — $2CuCy_2.FeCy_2 + 8NH_3 + H_2O$ (MONT — $(2NH_4Cy.CuCy_2).FeCy_2$ (SCHULZ, *J.* 1856, 437); — $2NaCy.CuCy_2.FeCy_2$ (SCHULZ); — $Cu_2Cy_2.FeCy_2$ (SCHULZ). — $(2KCy.CuCy_2).FeCy_2 + H_2O$ (SCHULZ, WYRUBOW); — (2KCy. $(FeCy_2)_2 + 12H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1868, 601; vrgl. RAMMELSBERG); — $2KCy.Cu_2Cy_2.FeCy_2 +$ (SCHULZ); — $(3KCy.Cu_2Cy_2).FeCy_2 + 4H_2O$ (BOLLEY, *A.* 106, 228), hält $5H_2O$ (WONFOR, . 233), hält $6H_2O$ (WYRUBOW); — $4AgCy.FeCy_2 + H_2O$ (WYRUBOW); — $4AgCy.FeCy_2$ $+ H_2O$ (W.) hält $6H_2O$ (GINTL, *J.* 1869, 322). — Verhalten von Ferrocyansilber Ammoniak: WEITH, *Z.* 1869, 381.

Ferrocyanäthyl — s. S. 222.

Verbindungen des Eisencyanids $FeCy_3$. **Ferridcyanwasserstoff** $3HCy.FeCy_3$. *Darstellung.* Aus Bleieisencyanid und Schwefelsäure (GMELIN). — Man eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von rothem Blutlaugensalz mit 2—3 Vol. rauchende säure (SCHAFARIK, *J.* 1863, 308). — Braungrüne, dünne, glänzende Nadeln. Leicht in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt sich beim Aufbewahren, rasch wässriger Lösung, bläulich und scheidet einen blauen Niederschlag ab (SCH.).

$3NH_4Cy.FeCy_3 + 3H_2O$ (BETTE, *A.* 23, 120). — $3[N(CH_3)_4.Cy].FeCy_3 + 3H_2O$ (HEIMER, *B.* 12, 408); — $3[N(C_2H_5)_4.Cy].FeCy_3 + 4H_2O$ (BERNHEIMER). — $3NaCy.Fe$ H_2O (BETTE). —

$3KCy.FeCy_3$ (Rothes Blutlaugensalz). *Bildung.* Beim Einleiten von Cl eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (GMELIN), oder überhaupt bei der Oxy von gelbem Blutlaugensalz mit Brom, $MnKO_4$...; beim Kochen von gelbem Bluth salz mit Kali und Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *J.* 1859, 276). — Beim Kochen von oxydhydrat mit Cyankalium entsteht gelbes Blutlaugensalz (WISLICENUS, *A.* 147, aber bei überschüssigem $Fe(OH)_3$ rothes Salz (SKRAUP, *A.* 189, 376). — *Darst* Man leitet in die wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor, bis diese Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag mehr giebt (GMELIN). — Statt Chlor wendet man mäfsiger Brom an (REICHARDT, *J.* 1870, 402).

Dunkelrothe Krystalle des rhombischen Systems (SCHABUS, *J.* 1850, 359; H *J.* 1859, 276). Optische Eigenschaften der Krystalle: SCHABUS, *J.* 1850, 165; Be 1851, 173. — Spec. Gew. = 1,8004 (SCHABUS); 1,845 (WALLACE, *J.* 1854, 378); (SCHIFF, *A.* 113, 199); 1,817 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). — 1 Thl. löst sich in 3,03 Wasser bei 4,4°; in 2,73 Thln. bei 10°; in 2,54 Thln. bei 15,6°; in 1,70 Thln. bei in 1,29 Thln. bei 100°; in 1,21 Thln. bei 104,4° (WALLACE, *J.* 1854, 378). — E des Druckes auf die Löslichkeit: SORBY, *J.* 1863, 96.

Die wässrige Lösung zersetzt sich am Lichte unter Bildung von gelbem Sa Unlöslich in absolutem Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 13° (SCHIFF, *A.* 113, 199).

% Gehalt	Spec. Gew.	% Gehalt	Spec. Gew.
3,06	1,0158	12,2	1,0668
6,1	1,0320	18,33	1,1026
9,2	1,0492	27,5	1,1630

Gelbes Blutlaugensalz wird von Wasserstoffsuperoxyd in rothes Salz übergeführt rothe Salz wird aber durch H_2O_2 zu gelbem Salze reducirt (WELTZIEN, *A.* 138, 16 Beim Einleiten von Chlor in rothes Salz scheidet sich Berliner Grün $3FeCy_2.10$ ab. — Beim Einleiten von NO_2 entsteht Nitroprussidwasserstoff (BUNGE, *Z.* 1866, 8 Beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd wird alles Cyan als $HgCy_2$ erhalt Rothes Blutlaugensalz ist, bei Gegenwart von Alkalien, ein kräftiges Oxydations Beim Kochen mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff (MONTHIERS, *J.* 1847/48, 479). mit KHO versetzte Lösung von rothem Salz führt Bleioxyd in Bleisuperoxyd Chromoxyd in Chromsäure u. s. w. (BOUDAULT, *J. pr.* 36, 23; — WALLACE, *J.* 1854

- Durch Reduktionsmittel (H_2S — WILLIAMSON, *A.* 57, 237; alkalische Alkalisulfide — [...]SCHING, *J.* 1853, 682; KJ — LENSSEN, *A.* 91, 240; $SnCl_2$ ...) wird rothes Blutlaugen[sa]lz in gelbes umgewandelt. Unterschwefligsaures Natrium reducirt in der Kälte das [ro]the Salz zu gelbem, unter Abscheidung von Schwefel (DIEHL, *J.* 1860, 79). Beim [K]ochen mit $Na_2S_2O_3$ entstehen daneben Schwefeleisen und Rhodankalium (LÖWE, *J.* 1857, 73). — Frisch gefälltes Silber, in eine conc. wässrige Lösung von rothem Salz gebracht, [b]ewirkt Reduktion: $4(3KCy.FeCy_3) + Ag_4 = 4AgCy.FeCy_2 + 3(4KCy.FeCy_2)$ (EDER, *J. pr.* [2] 16, 211). — Von Eisenoxydullösungen wird rothes Blutlaugensalz bei Siedehitze rasch [i]n gelbem Salz reducirt (WILLIAMSON, *A.* 57, 237). In der Kälte erfolgt keine Reduktion ([S]KRAUP, *A.* 186, 380). Bei Gegenwart freien Alkalis wird das rothe Salz von Eisen[o]xydulhydrat rasch zu gelbem Salz reducirt (SKRAUP).

Quantitative Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes. Man versetzt die [L]ösung des Salzes mit Jodkalium und fügt conc. Salzsäure hinzu, so lange noch eine [d]unkle Färbung eintritt. Das ausgeschiedene Jod wird durch (titrirte) schweflige Säure [u]nd Jod bestimmt (LENSSEN, *A.* 91, 240). — Modifikation des Verfahrens von MOHR: *A.* 105, 62.

Verbindungen des rothen Blutlaugensalzes. $3KCy.FeCy_3 + KJ$. *Bildung.* Beim Auflösen von Jod in gelbem Blutlaugensalz (PREUSS, *A.* 29, 323; MOHR, *A.* 105, 58; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Sehr unbeständig. — $(2NH_4Cy.KCy).FeCy_3$ (SCHALLER, *J.* 1864, 302); — $(2NaCy.KCy).FeCy_3$ (REINDEL, *J.* 1867, 371; 1869, 320); — $NaCy.2KCy.FeCy_3$ (WYRUBOW, *Bl.* 12, 98); — $(3NaCy.3KCy).2FeCy_3$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (LAURENT, *J.* 1849, 291). — $3MgCy_2.2FeCy_3$ (BETTE, *A.* 23, 124); — $(KCy.MgCy_2).FeCy_3$ (REINDEL, *J.* 1868, 302). — $3CaCy_2.2FeCy_3$ (BETTE); — $(KCy.CaCy_2).FeCy_3$ (MOSANDER, *P.* 25, 391). — $3BaCy_2.2FeCy_3 + 20H_2O$ (SCHULER, *J.* 1878, 330); — $(KCy.BaCy_2).FeCy_3 + 3H_2O$ (BETTE, *A.* 23, 128); — $3CdCy_2.2FeCy_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 10, 413); — $3CdCy_2.2FeCy_3 + 4NH_3 + 2H_2O$ (WYRUBOW); — $CeCy_3.FeCy_3 + 4H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $3PbCy_2.2FeCy_3 + 16H_2O$ ([GI]NTL, *J.* 1869, 323). Monokline Krystalle. Hält $4H_2O$ (SCHULER, *J.* 1878, 330). Wird in [wäss]riger Lösung von fein vertheiltem Silber reducirt: $2(3PbCy_2.2FeCy_3) + 4Ag = 4AgCy.FeCy_2 + 3(2PbCy_2.FeCy_2)$ (EDER, *J. pr.* [2] 16, 211); — $3PbCy_2.2FeCy_3 + 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$, — $3PbCy_2.2FeCy_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$, — $(NH_4Cy.PbCy_2).FeCy_3 + 3H_2O$ (SCHULER); — [(K]Cy.PbCy_2).FeCy_3 + 1\frac{1}{2}H_2O (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 10, 409). Hält $3H_2O$ (SCHULER). — [...](FeCy_6)_2 (MUIR, *J.* 1877, 282). — $3CrCy_2.2FeCy_3$ (STRIDSBERG, *J.* 1864, 304); — $CrCy_3.[...]H_3).FeCy_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 49). — $3CoCy_2.2FeCy_3 + 4NH_3 + [...]H_2O$ (BRAUN, *A.* 125, 163); — $(CoCy_3.5NH_3).FeCy_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, [...]2; CHRISTENSEN); — $(CoCy_3.6NH_3).FeCy_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (GIBBS, GENTH). Ist wasserfrei (BRAUN, [*A.*] 125, 182). — $2(3AgCy.FeCy_3) + 3NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (GINTL, *J.* 1869, 321).

Eisencyanürcyanide. Berlinerblau $Fe_7Cy_{18} = 4FeCy_3.3FeCy_2$. *Bildung.* Beim [F]ällen eines Eisenoxydsalzes mit gelbem Blutlaugensalz; — bei der Oxydation von Eisen[blau]säure $4HCy.FeCy_2$. — *Darstellung.* Das reinste Blau — Pariser Blau — wird durch [F]ällen von gelbem Blutlaugensalz mit überschüssigem Eisenoxydnitrat bereitet. Nur dieses Blau [zei]gt auf dem Bruch einen kupferigen Metallglanz. Das käufliche „Berliner Blau" erhält [ma]n durch Fällen von gelbem Salz mit Eisenvitriol, dem meist Alaun zugesetzt wird, und [Ox]ydiren des Niederschlages mit Salpetersäure oder Chlor. Um hellere Nuancen von Blau zu [er]zielen, werden demselben erhebliche Mengen von Baryumsulfat, Thon, Stärke u. drgl. zugesetzt. [Es] heifst dann „Mineralblau".

Das Berliner Blau war die erste bekannte Cyanverbindung. Es wurde zufällig vom [Fä]rber DIESBACH in Berlin (1704) entdeckt, als dieser ein vom Chemiker DIPPEL be[zo]genes, cyankaliumhaltiges Aetzkali benutzte, um Florentiner Lack darzustellen, durch [Fä]llen von Cochenilleabsud mit Alaun, Eisenvitriol und Kali. DIPPEL hatte das Kali [vo]rher benutzt, um thierisches Oel (Oleum animale Dippeli) darüber zu destilliren, und [de]rselbe erkannte daher sofort den Ursprung der das Blau liefernden Substanz. DIPPEL [ste]llte das Berliner Blau dar durch Calciniren von Blut mit Kali und Fällen des Produktes [mi]t Eisenvitriol. Die Darstellung blieb Geheimniss, bis WOODWARD (1724) das Verfahren [zu]r Gewinnung von Berlinerblau veröffentlichte.

Dunkelblaue Masse von muscheligem Bruche. Kupferglänzend. Nicht giftig. Sehr [hy]groskopisch: hält bei 30—40° getrocknet noch $9H_2O$ (— 28° Wasser) (WILLIAMSON, [*A.*] 57, 240). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren. Löst [sic]h in Oxalsäure mit tiefblauer Farbe (— blaue Tinte) und in weinsaurem Ammoniak [mi]t violetter Farbe. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxydhydrat und gelbes Salz: $4Fe_2Cy_6.3FeCy_2 + 12KHO = 4Fe(OH)_3 + 3(4KCy.FeCy_2)$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Queck[sil]beroxyd in Eisenoxydhydrat und Cyanquecksilber. Im Vacuum dem Licht ausge[se]tztes Berlinerblau entfärbt sich unter Entwickelung von Cyan (oder HCy?) und Ab[sc]heidung von Eisenoxyd (CHEVREUL, *J.* 1849, 292). Eine Lösung von Berlinerblau in [O]xalsäure lässt im Sonnenlichte alles gelöste Blau fallen (SCHORAS, *B.* 3, 12).

Ammoniakalisches Berlinerblau $Fe_7Cy_{18} + 6NH_3 + 9H_2O$ (MONTHIERS, J. Jahresb. 27, 172). *Darstellung.* Man gießt eine ammoniakalische Lösung von Eisench in gelbes Blutlaugensalz und lässt den Niederschlag sich an der Luft oxydiren. — Blauer Ni schlag, unlöslich in weinsaurem Ammoniak (Unterschied von Berlinerblau).

Turnbull's Blau $Fe_5Cy_{12} = 3FeCy_2.2FeCy_3$. *Bildung.* Beim Fällen eines E oxydsalzes mit rothem Blutlaugensalz. $2(3KCy.FeCy_3) + 3FeSO_4 = 3FeCy_2.2FeC$ $3K_2SO_4$. — Dunkelblau mit einem Stich ins Kupferrothe. Hält im lufttrocknen Zus $13H_2O$ (= 28% Wasser) (WILLIAMSON, A. 57, 244). Der frisch gefällte Nieders oxydirt sich an der Luft und geht dabei in Berliner Blau über (WILLIAMSON). fällt mit festen Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes Blutlaugensalz. $3FeCy_2.2I$ $+ 6KHO = 3Fe(OH)_2 + 2(3KCy.FeCy_3)$ und $Fe(OH)_3 + 3KCy.FeCy_3 + KHO = Fe$ $+ 4KCy.FeCy_2$.

Lösliches Berlinerblau $KFe_2Cy_6 + {}^7/_4H_2O$ (bei 100°) = $(KCy.FeCy_2).FeC$ $(KCy.FeCy_3).FeCy_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Eisenoxydlösung mit überschüs gelben Blutlaugensalz (BRÜCKE, J. 1866, 288; REINDEL, Z. 1868, 93). $4KCy.Fe($ $FeCl_3 = (KCy.FeCy_3).FeCy_2 + 3KCl$ oder von Eisenoxydlösung mit überschüssigem r Salz (SKRAUP, A. 186, 374). $3KCy.FeCy_3 + FeSO_4 = (KCy.FeCy_2).FeCy_3 + K_2SO_4$. — I Kochen des „weißen Rückstandes" $KCy.FeCy_2$ mit verdünnter (1 Vol. HNO_3, 20 Vol. Salpetersäure (WILLIAMSON, A. 57, 228). $4(KCy.FeCy_2) + O + H_2O = 2(KCy.FeCy_2.F$ $+ 2K(OH)$. — Dunkelblau. Löslich in Wasser, aber unlöslich in Salzlösungen (KCl in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung auch durch Mineralsäuren gefällt. lufttrocken $4H_2O$ (REINDEL, Z. 1868, 253) und, im Vacuum bei 100° getrocknet, $1^3/_4H_2O$ (SKRAUP). Das bei 100° getrocknete Blau ist unlöslich in Wasser. Dem i gefällten Blau sind stets Alkalisalze beigemengt. Entfernt man dieselben durch Wa mit Alkohol (spec. Gew. = 0,913) in der Kälte, so wird es ebenfalls unlösli Wasser. Das nach WILLIAMSON dargestellte Blau hält $2H_2O$ und ist in Wasse löslich. — Die wässrige Lösung des löslichen Berlinerblau giebt mit Eisenchlorid Niederschlag von Berlinerblau: $3(KCy.FeCy_3.FeCy_2) + FeCl_3 = 4FeCy_3.3FeCy_2$, un Eisenvitriol einen Niederschlag von Turnbull's Blau $2(KCy.FeCy_3.FeCy_2) + FeS$ $3FeCy_2.2FeCy_3 + K_2SO_4$ (SKRAUP). — Setzt sich beim Digeriren mit gelbem Blutla salz um in rothes Salz und „weißen Rückstand". $4KCy.FeCy_2 + KCy.FeCy_2.Fe($ $3KCy.FeCy_3 + 2(KCy.FeCy_2)$. — Zerfällt beim Behandeln mit Aetzkali in Eisenoxy gelbes Blutlaugensalz: $KCy.FeCy_3.FeCy_2 + 3KHO = 4KCy.FeCy_2 + Fe(OH)_3$. WYRUBOW (A. ch. [5] 8, 467) zerfällt eine wässrige Lösung von löslichem Berline auf Zuzatz von KCl, in rothes Blutlaugensalz und das in Wasser weniger lösliche $K_6Fe_{17}Cy_{48}$ (?). $18(KCy.FeCy_2.FeCy_3) = 2(3KCy.FeCy_3) + 2(K_6Fe_{17}Cy_{48})$. — Metallsal wirken mit löslichem Berlinerblau Niederschläge wie $(Zn_4Fe)(FeCy_6)_3$.

Die dem löslichen Blau entsprechende Ammoniumverbindung $(NH_4Cy.F$ $FeCy_3) + 1^1/_2H_2O$ ist viel beständiger und wird aus der wässrigen Lösung durch Al nicht gefällt. — Aus den Eigenschaften des löslichen Berlinerblau erklärt sich der stand, dass man aus gelbem Blutlaugensalz und Eisensalzen sowohl Berlinerbla Turnbull's Blau darstellen kann. Für den letztern Fall hat man: $2(4KCy.FeC$ $FeCl_2 + 2FeCl_3 = 8KCl + 3FeCy_2.2FeCy_3$.

Berliner Grün $Fe_3(CN)_8 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem in gelbes Blutlaugensalz (PELOUZE, A. ch. [2] 69, 40); bei längerem Kochen von lösl Berlinerblau mit Salpetersäure (WILLIAMSON, A. 57, 232). Die Flüssigkeit wird Kochen erhitzt und der Niederschlag wiederholt mit conc. HCl ausgekocht. — G Pulver. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Ist Chlor und conc. Salzsäure beständiger als Berlinerblau.

Weisser Rückstand von der Blausäurebereitung $(KCy.FeCy_2)_2 = (KCy.F$ $FeCy_2$ (Derivat des gelben Blutlaugensalzes). *Bildung.* Bei der Destillation von g Blutlaugensalz mit verd. Schwefelsäure wird nur die Hälfte des Cyans im Blutlaug als Blausäure erhalten (GEIGER; WILLIAMSON, A. 57, 227). $2(4KCy.FeCy_2) + 3H_2S$ $6HCy + (2KCy.2FeCy_2) + K_2SO_4$. Derselbe Körper entsteht beim Kochen von Eisen säure mit Kaliumsulfat (ASCHOFF, J. 1861, 340) $4HCy.FeCy_2 + K_2SO_4 = 3HCy + (KCyF$ $+ KHSO_4$. Aber nicht beim Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenvitri diesem Falle erfolgt die Umsetzung: $4(4KCy.FeCy_2) + 5FeSO_4 = 5K_2SO_4 + 3(2KCy.3F$ (ASCHOFF). — Weißes Pulver, unlöslich in Wasser. Bläut sich an der Luft. Wir Oxydationsmitteln (HNO_3, Cl) in lösliches Berlinerblau übergeführt. Zerfällt durch kali in Eisenoxydul und gelbes Salz: $(KCy.FeCy_2).FeCy_2 + 2KHO = Fe(OH)_2 +$ $FeCy_2$. — Die dem weißen Rückstand analogen Verbindungen $2(NH_4Cy.FeCy_2$ $2(NaCy.FeCy_2)$ erhält man beim Kochen von Eisenblausäure mit $(NH_4)_2SO_4$ ode Na_2SO_4 (ASCHOFF).

ferridcyankalium KCy.FeCy$_2$ + H_2O. *Bildung.* Bei der Oxydation von itlaugensalz mit $KClO_3$ und HCl (SKRAUP, *A.* 189, 368; vrgl. BONG, *Bl.* 23, *rstellung.* In die erwärmte Lösung von 50 g rothem Blutlaugensalz und 4 g $KClO_3$ 18 g Salzsäure (spec. = 1,196), die vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser ver-. Das Gemenge bleibt 24 Stunden kalt stehen und wird dann in das gleiche Vo-en Alkohols filtrirt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Fällen mit Alkohol (SKRAUP). — Amorph. Dunkel-schwarzviolett. Reagirt neu-stark nach Cyan. Sehr hygroskopisch. In Wasser sehr leicht löslich, fast i absolutem Alkohol. Sehr unbeständig. Wird selbst im Dunkeln bald grün-und löst sich dann in Wasser nicht mehr mit violetter, sondern mit grüner fällt beim Kochen mit Wasser in Eisenoxydhydrat und rothes Blutlaugensalz; in mit Salzsäure entstehen Eisenchlorid und Berliner Grün. Kochende Kalilauge Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz und Kaliumcyanat. Beim Erwärmen mnitritlösung oder mit Salpetersäure entsteht Nitroprussidkalium. Natrium-educirt zu rothem, resp. gelbem Blutlaugensalz, unter Abscheidung von Eisen-wefelamonium fällt sofort Schwefeleisen.

kteristische Reaktion. Oxydfreier Eisenvitriol erzeugt einen bläulich-derschlag, der von Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes und rothes Blut-zerlegt wird.

prussidwasserstoff $C_5N_6H_2FeO + H_2O = Fe(CN)_4.NO.CN.H_2 + H_2O$. *Bil-* der Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz; bei ung von Stickoxyd auf Eisenblausäure. $3HCy.FeCy_2 + NO = Fe(NO)(CN)_5H_2 +$ YFAIR, *A.* 74, 317). (Bei allen diesen Reaktionen geht das gelbe Salz erst in). Beim Behandeln von rothem Salz mit NO_2 (BUNGE, *Z.* 1866, 82) oder mit Säure (HADOW, *Z.* 1866, 579). Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf den ig, welchen KCy in Eisenvitriol bewirkt (STAEDELER, *A.* 151, 1). Aus den Nitro-les Eisens mit KCy oder mit $HgCy_2$ (ROUSSIN, *A.* 107, 124). — Die freie Nitro-erstoffsäure erhält man aus dem Silbersalz mit HCl oder aus dem Baryum-H_2SO_4. Sie bildet dunkelrothe, äufserst zerfliefsliche Krystalle; löst sich Wasser, Alkohol und Aether. Stark sauer. Zersetzt sich beim Kochen mit - Die Umwandlungen der Säure sind fast ausschliefslich am Natriumsalz irt.

: PLAYFAIR. — $(NH_4)_2.FeCy_5(NO)$ (bei 100°). Rhombische Krystalle. — $Na_2.FeCy_5$ $_2O$ (KYD, *A.* 74, 340). *Darstellung.* Man erwärmt 4 Thle. zerriebenes, gelbes alz mit $5^1/_2$ Thln. käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser , so lange, bis die Lösung mit Eisenoxydulsalzen keinen blauen Niederschlag mehr n lässt man erkalten, filtrirt vom Salpeter ab und concentrirt das Filtrat, so lange auskrystallisirt. Endlich wird mit Soda neutralisirt und die filtrirte Lösung ver-ERBECK, *J.* 1852, 438). — ROUSSIN (*J.* 1852, 438) befördert die Abscheidung des irch Zusatz von Alkohol. — Man versetzt eine verdünnte Lösung von gelbem Blut-it Kaliumnitrit, Eisenchlorid und stark verdünnter Schwefelsäure. Nach mehrtägigem ler Kälte hält die Lösung weder Ferro- noch Ferridcyansalz. Sie wird nahezu neu-rirt und mit Kupfersulfat gefällt (WEITH, *A.* 147, 337) [Rationeller wäre es Eisen-z zuzusetzen: $5(4KCy.FeCy_2) + FeSO_4 + 6NaNO_2 + 6H_2SO_4 = 6(K_2Fe(NO)Cy_5) +$ $3Na_2SO_4 + 6H_2O$] (BEILSTEIN). — Den Niederschlag von Nitroprussidkupfer zerlegt Digeriren mit (höchstens der theoretischen Menge) verdünnter Natronlauge oder mit

rothe, monokline Prismen (PLAYFAIR). Krystallisirt rhombisch (RAMMELSBERG, 139). Spec. Gew. = 1,6896 bei 25° (CLARKE, *J.* 1877, 43); 1,713 — 1,731 ., *B.* 13, 1073). Löslich in $2^1/_2$ Thln. Wasser von 16°. Zersetzt sich beim t Wasser und auch in der Kälte, namentlich im Sonnenlichte. Zerfällt beim it Natronlauge in Eisenoxyd, Natriumnitrit und gelbes Blutlaugensalz. $1($ $Cy_5 + 2NaOH = NaNO_2 + 3NaCy.FeCy_2$; — $2)\ 6(3NaCy.FeCy_2) + 2NaOH =$ - $5(4NaCy.FeCy_2)$; — das abgeschiedene Eisenoxydul wird von unzersetztem dsalz und Natriumnitrit zu Oxyd oxydirt (STAEDELER, *A.* 151, 17). — Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. — Beim Einleiten von Schwefelwasser-n Berlinerblau und Schwefel gefällt, während die Lösung gelbes Blutlaugensalz

$NO)Cy_5 + 2H_2O$. Dunkelrothe, monokline Krystalle. Löslich in 1 Thl. Wasser - $K_2.Fe(NO)Cy_5 + 2KOH$. Hellgelb; sehr leicht löslich in Wasser, wenig . — $Ca.Fe(NO)Cy_5 + 4H_2O$. — $Ba.Fe(NO)Cy_5 + 6H_2O$. Quadratische Krys-liert bei 100° $4H_2O$. — $Zn.Fe(NO)Cy_5$. Lachsfarbiger Niederschlag. — Cu.Fe - $2H_2O$. Blassgrüner Niederschlag, unlöslich in Alkohol und in kaltem Vird am Lichte schiefergrau. — $Ag_2.Fe(NO)Cy_5$. Fleischfarbener Niederschlag.

unlöslich in verd. Salpetersäure, löslich in NH_3. Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Ammoniak.

Nitroprussidnatrium ist ein ausgezeichnetes Reagenz auf Alkalisulfide, indem es in einer Lösung der letztern eine prächtige purpurviolette Färbung erzeugt. Die Lösung wird aber bald roth, scheidet Eisenoxyd und Schwefel aus und hält dann Ferrocyannatrium, Rhodannatrium und Natriumnitrit; gleichzeitig wird etwas Blausäure, Stickstoff und Ammoniak entwickelt. Aus einer conc. Lösung von Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium fällt Alkohol den blauen Körper: $2[Na_4Fe(NO)Cy_5] + Na_2S + 2H_2O$. Derselbe färbt sich an der Luft rasch grün (P.). — Die Reaktion zwischen Alkalisulfiden und Nitroprussidnatrium kann auch zum Nachweis von freien Alkalien und Erden benutzt werden. Leitet man in eine Lösung von Alkali (1 Thl. in 20000 Thln. Wasser) einige Blasen H_2S, setzt dann Nitroprussidnatrium zu, so entsteht die violette Färbung. Alkalisch reagirende Salze (Soda, Borax, Natriumphosphat u. s. w.) geben mit H_2S und Nitroprussidnatrium dieselbe Reaktion; ebenso alkalisch reagirende organische Basen (Nikotin ...) (OPPENHEIM, *J.* 1860, 236). — Eine conc. Lösung von Schwefelcalcium wird durch Nitroprussidnatrium gefärbt, eine verdünnte aber nicht. Das Schwefelcalcium ist dann eben in Aetzkalk und H_2S zerfallen. Setzt man nun der Lösung einen Tropfen Alkali hinzu, so tritt die Färbung sofort ein (BÉCHAMP, *Z.* 1866, 382).

Cyankobalt. Nur die Doppelsalze des Cyanids $CoCy_3$ sind beständig. Dieselben entsprechen vollkommen den Ferridcyanverbindungen. Versetzt man die Lösung eines Kobaltaxydulsalzes mit überschüssigem Cyankalium, so entsteht eine klare Lösung, die Koboltcyanürcyankalium $CoCy_2.(KCy)_x$ enthält. Die Lösung entwickelt in der Wärme Wasserstoff und hält nun Kobaltcyanidcyankalium. $CoCy_2 + 4KCy + H_2O = CoCy_3.3KCy + KHO + H$. — Aus einer Kobaltlösung fällt KCy fleischfarbenes Kobaltcyanür $CoCy_2 + 2H_2O$ (ZWENGER, *A.* 62, 166). Beim Erwärmen wird es, unter Wasserverlust, blau. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in KCy und in NH_3.

Kobaltcyanürcyankalium lässt sich nur isoliren, wenn man Kobaltlösung mit wenig überschüssigem Cyankalium versetzt und die mit Eis gekühlte, rothe Lösung mit Alkohol fällt (DESCAMPS, *Z.* 1868, 592 und *Bl.* 31, 51). Das Salz ist roth, sehr zerfließlich, unlöslich in Alkohol und verändert sich an der Luft. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Kobaltcyanidcyankalium und Kobaltoxyd, noch rascher bei Zusatz von Cyankalium. Dieselbe Verbindung entsteht aus Kobaltcyanidcyankalium und Natriumamalgam. — Versetzt man eine conc. Lösung von Kobaltnitrat mit viel Aetzkali und dann mit Cyankalium, so hinterbleibt ein grünes Pulver $CoCy_2.KCy$, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Cyankalium löst (DESCAMPS).

Kobaltidcyanwasserstoff $3HCy.CoCy_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Aus Kobaltidcyankupfer und H_2S (ZWENGER, *A.* 62, 157).

Kleine farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Sehr beständig: zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Salzsäure oder rauchender Salpetersäure. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht Kobaltcyanürcyanid.

Kobaltidcyanide: ZWENGER; WESELSKY, *B.* 2, 588; SCHULER, *J.* 1879, 325.

Volumetrische Bestimmung der Kobaltidcyanalkalien. Man versetzt die Lösung mit etwas K_2CrO_4 und titrirt mit Normalsilberlösung, bis der weiße, käsige Niederschlag eine rothe Färbung annimmt (BRAUN, *Z.* 1866, 283).

$3NH_4Cy.CoCy_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Z.). — $3NaCy.CoCy_3 + 2H_2O$; — $(NH_4Cy.2NaCy).CoCy_3$ (W.). — $3KCy.CoCy_3$ (Z.). Plattgedrückte, achtseitige Säulen. Rhombische Krystalle, isomorph mit rothem Blutlaugensalz (HANDL, *J.* 1859, 276). Spec. Gew. = 1,906 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kali oder mit Quecksilberoxyd. Aus der conc. wässrigen Lösung fällen conc. H_2SO_4 oder HNO_3 Kobaltidcyanwasserstoff. — $(NH_4Cy.CaCy_2).CoCy_3 + 10H_2O$ (W.); — $(KCy.CaCy_2).CoCy_3 + 9H_2O$ (W.); — $3SrCy_2.2CoCy_3 + 20H_2O$ (W.); — $(NH_4Cy.SrCy_2).CoCy_3 + 10H_2O$ (W.); — $(KCy.SrCy_2).CoCy_3 + 9H_2O$ (W.). — $3BaCy_2.2CoCy_3 + 22H_2O$ (Z.); — $(NH_4Cy.BaCy_2).CoCy_3 + H_2O$ (W.); — $(LiCy.BaCy_2).CoCy_3 + 15H_2O$ (W.); — $(KCy.BaCy_2).CoCy_3 + 11H_2O$ (W.); — $3BaCy_2.2CoCy_3 + Ba(OH)_2$ (W.); — $3BaCy_2.2CoCy_3 + BaCl_2 + 16H_2O$ (W.). — $YtCy_3.CoCy_3 + 2H_2O$ (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — $3TlCy.CoCy_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,6 Thle.; bei 1[illegible]° 5,86 Thle.; bei 19,5° 10,04 Thle. Salz (FRONMÜLLER, *J.* 1876, 317). — $3PbCy_2.2CoCy_3 + 4H_2O$ (Z.). Leicht in Wasser lösliche Blättchen. Hält $7H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich bei 1[illegible]° in 1,77 Thln. Wasser (S.). — $3PbCy_2.2CoCy_3.6PbO + 3H_2O$ (Z.); — $3PbCy_2.2CoCy_3.3Pb(OH)_2 + 11H_2O$. Kleine Würfel (S.). — $3PbCy_2.2CoCy_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$ Nadeln; 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 16,91 Thln. Wasser (S.); — $NH_4Cy.PbCy_2.CoCy_3 + 3H_2O$. Löslich bei 1[illegible]° in 8,31 Thln. Wasser (S.); — $KCy.PbCy_2.CoCy_3 + 3H_2O$. Löslich bei 18° in 6,74 Thln. Wasser (S.). — $CrCy_3.5NH_3.CoCy_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 51); — $CrCy_3.CoCy_3$ +

NH_3 (BRAUN, *A.* 125, 183); — $3CoCy_2.2CoCy_3 + 14H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen von obaltsulfat mit Kobaltidcyankalium (Z.). — Hellrother Niederschlag, unlöslich in Wasser und ćuren. Giebt an conc. Säuren Wasser ab und färbt sich dann blau. — Dieselbe Verbindung ntsteht beim Erhitzen von Kobaltidcyanwasserstoff mit mäßsig verdünnter Schwefelsäure. Nur ält sie dann blos $12H_2O$ (Z.). — $CoCy_3.5NH_3.CoCy_3 + 1^1/_2H_2O$; (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 232; HRISTENSEN); — $CoCy_3.6NH_3.CoCy_3 + ^1/_2H_2O$. (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 236). — $3NiCy_2.2CoCy_3$ + $12H_2O$ (Z.); — $3NiCy_2.2CoCy_3 + 4NH_3 + 7H_2O$ (Z.). — $3CuCy_2.2CoCy_3 + 7H_2O$ (Z.); — $CuCy_2.2CoCy_3 + 4NH_3 + 10H_2O$ (Z.). — $3AgCy.CoCy_3$ (Z.); — $3AgCy.CoCy_3 + NH_3 +$ H_2O (Z.).

Cyannickel. Das Nickel bildet nur Doppelverbindungen des Cyanürs $NiCy_2$. Diese oppelcyanide werden von Säuren, Quecksilberoxyd, sowie von Chlor oder Brom leicht zergt (Unterschied und Trennung des Nickels vom Kobalt). Säuren scheiden Nickelcyaür ab; HgO fällt ein Gemenge von $NiCy_2$ und NiO; Chlor oder Brom fällen schwarzes ickeloxyd.

Nickelcyanür $NiCy_2 + xH_2O$ wird durch Fällen einer Nickellösung mit KCy erhalten. Es ist ein hellapfelgrüner Niederschlag, der nach dem Entwässern braun wird. eim Erhitzen erglimmt Cyannickel und hinterlässt ein magnetisches Gemenge von Nickel nd Kohlenstoffnickel (WÖHLER). Leicht löslich in KCy mit gelber Farbe. –

$2NaCy.NiCy_2 + 3H_2O$ (RAMMELSBERG). – $2KCy.NiCy_2 + H_2O$ Morgenrothe, monokline rismen (RAMMELSBERG, *J.* 1853. 401). Spec. Gew. = 1,875 bei 11°; = 1,871 bei 14,5° CLARKE, *J.* 1877, 43). Krystallisirt auch mit $^1/_2H_2O$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 63). — $SrCy_2.NiCy_2 + xH_2O$. Monokline Krystalle (HANDL, *J.* 1859, 273). — $BaCy_2.$ $NiCy_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HANDL). Darstellung: WESELSKY, *B.* 2. 590.

Cyanplatin. Platincyanür $PtCy_2$. *Bildung.* Beim Glühen von Quecksilberplatincyanür (DÖBEREINER, *A.* 17, 252; QUADRAT, *A.* 63, 186); beim Erwärmen von Kaliumplatincyanür mit starker Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMANN, *Berz. Jahresb.* 27, 193). Beim Fällen einer neutralen Platinchlorürlösung mit $HgCy_2$ (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177). — *Darstellung.* Man erhitzt Ammoniumplatincyanür auf 300° (SCHAFARIK, *J.* 1855, 444). — Gelb. Das frisch gefällte Cyanür löst sich in NH_3; das erhitzte Cyanür st unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber in KCy.

Platinblausäure $2HCy.PtCy_2$. *Darstellung.* Aus Kupferplatincyanür und H_2S (QUADRAT). — Blauschwarze, krystallwasserhaltige Prismen. Zerfliefslich. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ist bei 100° wasserfrei. Zerfällt oberhalb 100° in HCy und Platincyanür. Krystallisirt auch mit $5H_2O$ in zinnoberrothen Prismen mit blauem Flächenschiller (WESELSKY, *J.* 1856, 440).

$PtCy_2.2NH_3$. *Darstellung.* Man fällt eine ammoniakalische Lösung von $PtCl_2$ mit KCy BUCKTON, *A.* 78, 330). — Gelblichweifse, mikroskopische Krystalle. Zerfällt mit Silberlösung in $2AgCy.PtCy_2$ und $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. — $2NH_4Cy.PtCy_2 + 3H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). Krystallisirt mit $2H_2O$ in gelben, mit $1H_2O$ in farblosen Krystallen (SCHAFARIK). — $2(NH_2O.HCy).PtCy_2 + 2H_2O$. Dunkelorange, prismatische, zerfliefsliche Krystalle SCHOLZ, *M.* 1, 900). — $NH_4Cy.NH_3O.HCy.PtCy_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Prismen (SCHOLZ). — $LiCy.NH_3O.HCy.PtCy_2 + 3H_2O$. Purpurrothe Krystalle mit smaragdgrünem Reflex SCHOLZ). — $2N(CH_3)H_3Cy.PtCy_2$ (DEBUS, *A.* 128, 205). — $[N(C_2H_5)H_2.HCy]_2.PtCy_2$. Farblose, tetragonale Krystalle (SCHOLZ). — $[N(C_2H_5)_2H.HCy]_2.PtCy_2$. Trikline Krystalle SCHOLZ). — $[N(C_2H_5)_3.HCy]_2.PtCy_2$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 80° (SCHOLZ). — $2NaCy.PtCy_2 + 3H_2O$ (SCHAFARIK; QUADRAT, *A.* 70, 302). — $2KCy.PtCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man digerirt Platinchlorid oder besser Platinchlorür mit überschüssigem KCy. — Man erwärmt Platinsalmiak mit KCy und etwas Aetzkali (MARTIUS, *A.* 117, 374); – Platinschwamm löst sich in siedender Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwickelung (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). — Blassgelbe, rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,5241 bei 13°; = 2,4548 bei 16° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Optische Eigenschaften: HAIDINGER, *J.* 1847 48, 196; BÖTTGER, *J.* 1855, 132. — Verbindet sich direkt mit Haloïden. — Verhalten gegen organische Basen: SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 602. — $(KCy.NaCy).PtCy_2 + 3H_2O$ (MARTIUS, *A.* 117, 375). — Rubidiumplatincyanür krystallisirt monoklin (DITSCHEINER, *J.* 1865, 293).

$MgCy_2.PtCy_2 + 7H_2O$. *Darstellung.* Kaliumplatincyanür wird mit $MgSO_4$ zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Aetheralkohol aufgenommen (QUADRAT, *A.* 63, 175; 70, 305). — Rothe tetragonale Prismen mit grünem Metallglanze. Wird bei 35° gelb und bei 100° farblos. Verliert erst bei 200—230° alles Wasser. Hält bei 150° noch $2H_2O$ (WERTHER, *J.* 1859, 274). Löslich in 3,4 Thln. Wasser von 16° (Q.); Die Lösung ist farblos. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Wärmeleitungsfähigkeit: LANG. *J.* 1868, 58. — Beim Verdunsten einer Lösung des Salzes in absolutem Alkohol im Exsiccator krystallisirt das Salz in gelben Tafeln mit $5H_2O$ (WERTHER; WESELSKY, *J.* 1856, 442). Das bei 150°

getrocknete Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln mit $2H_2O$ (WERTHER).

$(2NH_4Cy.MgCy_2).2PtCy_2 + 6H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHRÖTTER, DITSCHEINER, *J.* 1865, 293); — $(2KCy.MgCy_2).2PtCy_2 + 7H_2O$ (HADOW, *J.* 1860, 227; vrgl. RICHARD, BERTRAND, *Bl.* 34, 630). — $CaCy_2.PtCy_2 + 5H_2O$ (QUADRAT; SCHAFARIK). — $SrCy_2.PtCy_2 + 5H_2O$ (SCHAFARIK). — $BaCy_2.PtCy_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man vertheilt $BaCO_3$ (3 Thle.) und Platinchlorür (2 Thle.) in (10 Thln.) Wasser, erhitzt nahe zum Sieden und leitet HCy ein (WESELSKY, *J.* 1856, 441). Statt Platinchlorür kann auch $PtCl_4$ angewendet werden (WESELSKY, *J.* 1868, 313). — Citronengelbe, monokline (SCHABUS, *J.* 1850, 360) Prismen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 16° (Q.). — Farbenänderung beim Erhitzen: SCHORAS, *B.* 3, 14. — Rubidiumbaryumplatincyanür krystallisirt monoklin (DITSCHEINER, *J.* 1865, 293). — $ZnCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $CdCy_2.PtCy_2$ (MARTIUS, *A.* 117, 376); — $CdCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (MARTIUS), — $HgCy_2.PtCy_2$. Farbloser Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK); — $5(HgCy_2.PtCy_2).Hg_2(NO_3)_2 + 10H_2O$. Blauer Niederschlag (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 484). — $2YtCy_3.3PtCy_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $2CeCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 126; LANGE, *J.* 1861, 147; JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $2ErCy_3.3PtCy_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND). — Thalliumplatincyanür bildet farblose, rhombische Krystalle (FRISWELL, *A.* 159, 386). — $(2TlCy_2.PtCy_2) + Tl_2CO_3$. Rothe, metallgrün glänzende Prismen (FRISWELL; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* 10, 1858; vrgl. CARSTANJEN, *J.* 1867, 281). — $2LaCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $ThCy_4.2PtCy_2 + 16H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 118). — $PbCy_2.PtCy_2 + xH_2O$ (MARTIUS, *A.* 117, 377). — $2DiCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). — $CoCy_2.PtCy_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $NiCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $CuCy_2.PtCy_2 + xH_2O$. Hellgrüner Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK); — $CuCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN); — $CuCy_2.PtCy_2 + 4NH_3 + H_2O$ (QUADRAT). — $2AgCy.PtCy_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEDERMANN).

Haloïdadditionsprodukte der Platindoppelcyanüre. Die Platindoppelcyanüre nehmen direkt (2 Atome) Chlor, Brom oder Jod auf (HADOW, *J.* 1860, 227; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Am glattesten erfolgt die Einwirkung des Jods. Durch Behandeln der Jodüre mit Brom oder Chlor erhält man die entsprechenden Chloride. Aus den Salzen lassen sich die freien Säuren gewinnen, d. h. die Additionsprodukte der Platinblausäure. Durch Kochen mit Alkalien oder Silberlösung und ebenso beim Behandeln mit Reduktionsmitteln (H_2S, SO_2, Zn ···) wird den Salzen das angelagerte Haloïd entzogen und also wieder Platindoppelcyanür gebildet.

Salze: HOLST, *Bl.* 22, 347. — $Cl_2PtCy_2.2HCy + 4H_2O$ (H.); — $Br_2.PtCy_2 + 2HCy + xH_2O$. *Darstellung.* Aus dem Baryumsalz und H_2SO_4 (B.). — Zerfließliche Tafeln.; äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löst Zink unter Wasserstoffentwickelung. — $2NH_4Cy.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$. — $2NH_4Cy.PtCy_2.Br_2$. — $2LiCy.PtCy_2.Br_2$. — $2NaCy.PtCy_2.Br_2$. — $2KCy.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$. Große, farblose, trikline Krystalle (KNOP, SCHNEDERMANN, *J. pr.* 37, 465). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2KCy.PtCy_2.Br_2$. Gelbe Tafeln. — $2KCy.PtCy_2.J_2$. Blauviolette, tetragonale Krystalle. — $BeCy_2.PtCy_2.Br_2$; — $MgCy_2.PtCy_2.Cl_2 + xH_2O$; — $MgCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$; — $CaCy_2.PtCy_2.Cl_2$; — $CaCy_2.PtCy_2.Br_2 + 7H_2O$; — $SrCy_2.PtCy_2.Br_2 + 7H_2O$; — $BaCy_2.PtCy_2.Cl_2 + 5H_2O$. Gelbe, sehr leicht lösliche, tetragonale Krystalle. — $BaCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$. Gelbe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung. — $BaCy_2.PtCy_2.J_2 + xH_2O$. Dunkelblaue Krystalle. — $ZnCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$; — $CdCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$; — $2AlCy_3.3PtCy_2.Br_2 + 22H_2O$; — $PbCy_2.PtCy_2.Br_2 + 2H_2O$; — $MnCy_2.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$; — $CoCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$ (?); — $NiCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$.

Platincyanäthyl s. S. 222.

Platincyanidverbindungen. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumplatincyanür erhielt KNOP (*A.* 43, 112) ein sehr schön krystallisirtes rothes Salz, dem er die Formel $2KCy.PtCy_3 + 5H_2O$ gab. Dasselbe ging durch anhaltendes Behandeln mit Chlor in das oben beschriebene Additionsprodukt $2KCy.PtCy_2Cl_2$ über (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 64, 300). HADOW (*J.* 1860, 227) wies dann nach, dass die sogenannten Platincyanidsalze Chlor enthalten, und dass ihre Bildung ausgedrückt wird durch die Gleichung: $6(2KCy.PtCy_2) + Cl_2 = 5(2KCy.PtCy_2).2KCy.PtCy_2.Cl_2$. Beim Behandeln mit Alkalien gehen die sogen. Cyanidverbindungen wieder in Cyanürverbindungen über, durch einfachen Verlust von Chlor. Entstünde $2KCy.PtCy_2$ aus $2KCy.PtCy_3$, so müsste sich Cyan lostrennen und in der Kalilauge KCy und KCyO nachzuweisen sein, was nicht der Fall ist (HADOW). — WESELSKY (*J.* 1856, 440) hat analoge „Cyanide" wie KNOP dargestellt, dessen Formeln er adoptirte. WESELSKY stellte die „Cyanide" dar durch Zusammenreiben der Doppelcyanüre mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). In seinen „Cyaniden" muss daher NO_2 (oder NO_3?) anstatt des Chlors angelagert sein.

Die sogen. „Cyanide" entstehen beim Zusammenbringen von Platindoppelcyanüren mit den Haloïdadditionsprodukten der Cyanüre. Sie sind stark gefärbt, zeigen einen kupferrothen Metallglanz und lösen sich leicht in Wasser, ohne die Lösung zu färben. Bei Gegenwart von Alkalien wirken sie bleichend; aus Jodkalium scheiden sie Jod aus (HADOW). Die „Cyanide" lassen sich nur darstellen aus Additionsprodukten der Platindoppelcyanüre mit Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure (?), aber nicht mit Jod (HADOW). — (In den von WESELSKY dargestellten Salzen bedeutet R = NO_2 oder NO_3). — $2NH_4Cy.PtCy_3 + xH_2O$ (W.) = $5(2NH_4Cy.PtCy_2) + 2NH_4Cy.PtCy_2R_2$. — $2LiCy.PtCy_3 + H_2O$ (W.) = $5(2LiCy.PtCy_2).(2LiCy.PtCy_2R_2) + 9H_2O$. — $2KCy.PtCy_3 + 3H_2O$ (KNOP) = $5(2KCy.PtCy_2).(2KCy.PtCy_2Cl_2) + 9H_2O$ (HADOW). Kupferrothe Nadeln mit metallgrünem Glanze. Verliert bei 100° $7\frac{1}{2}H_2O$ und den Rest bei 186° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung ist farblos; sie giebt mit $ZnSO_4$ einen Niederschlag von Zinkplatincyanür, während das Chlorprodukt $2KCy.PtCy_2Cl_2$ gelöst bleibt (H.). Geht durch NH_3 oder K_2CO_3 in $2KCy.PtCy_2$ über. — $MgCy_2.PtCy_3 + 7H_2O$ = $5(MgCy_2.PtCy_2).(MgCy_2.PtCy_2R_2) + 21H_2O$ (W.).

Cyaniridium. Es sind nur Doppelverbindungen des Cyanids $IrCy_3$ bekannt (CLAUS, *J.* 1855, 445; — MARTIUS, *A.* 117, 369).

Iridiumcyanwasserstoff $3HCy.IrCy_3$. *Darstellung.* Aus dem Baryumsalz mit H_2SO_4 (M.). — Krystallisirt aus Aether in wasserfreien Krusten. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird bei 300° dunkelgrün, unter Entwickelung von HCy. — Starke Säure.

$3KCy.IrCy_3$. *Darstellung.* Man schmilzt 10—15 Min. lang 1 Thl. Iridiumsalmiak mit $\frac{1}{2}$ Thl. KCy und löst die Schmelze in $2\frac{1}{2}$ Thle. siedenden Wassers (CLAUS).

Farblose, rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wasserfrei (WÖHLER, BOOTH, *P.* 31, 161; RAMMELSBERG, *P.* 42, 140). Sehr beständig gegen Säuren und Königswasser; wird selbst beim Glühen im Chlor- oder Salzsäurestrome nur theilweise zerlegt.

$3BaCy_2.2IrCy_3 + 18H_2O$. *Darstellung.* Das durch Schmelzen von rohem Iridiumsalmiak mit KCy erhaltene Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, in der filtrirten Lösung das freie Cyankalium durch HCl zerstört und dann mit $CuSO_4$ gefällt. Man wascht den Niederschlag aus und kocht ihn mit Barytlösung. Aus dem Filtrat krystallisirt zunächst Baryumplatincyanür und dann Baryumiridiumcyanür (Trennung des Pt vom Ir (MARTIUS). Grofse, lange rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Sehr beständig.

Cyanosmium. Entspricht dem Platincyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446; MARTIUS, *A.* 117, 361). — Cyanür. $OsCy_2$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen der Osmiumdoppelcyanüre mit conc. HCl fällt ein dunkelvioletter Niederschlag ($OsCy_2$?) aus, der sehr beständig gegen Säuren ist.

Osmiumcyanwasserstoff $2HCy.OsCy_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und conc. Salzsäure (M.). — Farblose, hexagonale Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Starke Säure.

$4KCy.OsCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Osmiumsäure OsO_4 in conc. Kalilauge auf, giebt $1\frac{1}{4}$ Thl. KCy hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, bis er weifs geworden ist. Das Produkt wird mit möglichst wenig kochendem Wasser ausgezogen (M.). — Feine, gelbe Krystallblättchen. Ist farblos, wenn es kein $4KCy.FeCy_2$ beigemengt enthält (CLAUS, *J.* 1861, 328). Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt mit letzterem in jedem Verhältniss zusammen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird durch Chlor total zerlegt, ohne eine dem rothen Blutlaugensalz analoge Verbindung zu liefern.

$2BaCy_2.OsCy_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Eisensalze und Barytwasser (M.). — Röthlichgelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $(2KCy.BaCy_2).OsCy_2 + H_2O$ (M.). — $4FeCy_3.3OsCy_2 + xH_2O$. Kaliumosmiumcyanür giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag, der beim Trocknen dunkel-tombakfarben wird. Unlöslich in Wasser.

Cyanpalladium. **Cyanür** $PdCy_2$. Aus den Palladiumsalzen fällt $HgCy_2$ einen blass rosenrothen, flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen, unter Entwicklung von Cy, heller färbt (BERZELIUS, *P.* 13, 461). (Unterschied und Trennung des Palladiums vom Platin). Derselbe ist unlöslich in Säuren, löslich in NH_3, KCy und in starker Blausäure. — $PdCy_2.2NH_3$. Nadeln, leicht löslich in NH_3 (FEHLING, *A.* 39, 119).

Palladiumcyanwasserstoff scheint nicht zu existiren. Aus dem Bleipalladiumcyanür wird durch H_2S Schwefelpalladium gefällt; aus dem Baryumdoppelsalz fällt H_2SO_4 Palladiumcyanür und ebenso aus dem Silbersalz, durch HCl, Chlorsilber und Palladiumcyanür (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177).

$2NH_4Cy.PdCy_2$ (?). Krystallpulver, löslich in heifsem Wasser (CROFT, *J.* 1867, 3 vrgl. RÖSSLER). — $2NaCy.PdCy_2 + 3H_2O$. Farblose, monokline Krystalle. — 2KCy.Pd(Krystallisirt mit $1H_2O$ in Blättchen und mit $3H_2O$ in monoklinen Säulen (RAMMELSBE *A.* 28, 217). Lässt sich am einfachsten darstellen durch Lösen von schwammigem Pallad in Cyankalium (RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). — Mineralsäuren fällen aus der wässr Lösung Paladiumcyanür. H_2S fällt sogleich Schwefelpalladium. (Unterschied des Palladi vom Platin). Zink scheidet metallisches Palladium aus. — $MgCy_2.PdCy_2 + 4H_2O$. — Ca $PdCy_2 + 4H_2O$. — $BaCy_2.PdCy_2 + 4H_2O$. Grofse monokline Krystalle. Wird durch handeln des Kupfersalzes mit Barytwasser erhalten, oder aus Cyanpalladium, $BaCO_3$ Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 590). — Isomorph mit dem entsprechenden Platinsal $Hg_2Cy_2.PdCy_2$. Weifser Niederschlag. — $PbCy_2.PdCy_2$. Weifser Niederschlag. — Cu $PdCy_2$. Himmelblauer Niederschlag. — $2AgCy.PdCy_2$. Weifse Fällung. — ($MgCy_2.PtCy$ ($MgCy_2.PdCy_2$) + $14H_2O$. Orangerothe, äufserst lösliche Krystalle. Die wässrige Lö ist farblos. Beim Trocknen färbt sich das Salz erst smaragdgrün, dann weifs und zu (bei 200°) citronengelb.

Cyanrhodium. Cyanid $RhCy_3$. *Bildung.* Beim Kochen des Kaliumdoppels mit starker Essigsäure (MARTIUS, *A.* 117, 373). (Unterschied und Trennung des Rhod vom Iridium). — Carminrothes Pulver, löslich in KCy. — $3KCy.RhCy_3$. *Darstellung.* das Iridiumsalz (CLAUS, *J.* 1855, 445). — Monokline Krystalle. Wird von conc. Essig zersetzt. Eine wässrige Lösung des Salzes giebt, mit wenig Essigsäure versetzt, vorübergehende, schwach rosenrothe Färbung. (Unterschied vom Iridiumsalz).

Cyanruthenium. Entspricht dem Eisencyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446).

Ruthencyanwasserstoff $4HCy.RuCy_2$. *Darstellung.* Beim Behandeln einer L des Kaliumdoppelcyanürs mit Salzsäure und Aether. — Blättchen, leicht löslich in Wasser Alkohol. Stark sauer. — $4KCy.RuCy_2 + 3H_2O$. Farblose, quadratische Tafeln. Isom mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt in allen Verhältnissen mit diesem Salz zusam Leicht löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen mit Salzsäure, Blausäure und nach längerer Zeit einen tief violettblauen Niederschlag. Chlor scheint eine Cyani bindung ($3KCy.RuCy_3$?) zu bilden.

Cyankupfer. Das dem Kupferoxyd entsprechende Cyanid $CuCy_2$ ist sehr u ständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es in das Cyanür Cu_2Cy_2 über. die Doppelcyanide des Cyanids $CuCy_2$ sind sehr unbeständig; dagegen sind Kup cyanür Cu_2Cy_2 und dessen Doppelverbindungen sehr beständige Körper.

Kupfercyanid. Beim Fällen einer Kupferlösung mit KCy entsteht ein g Niederschlag $CuCy_2$ (?), der sofort Cyan abgiebt und in grünes Cyanürcyanid über

Kupfercyanür Cu_2Cy_2 entsteht sowohl beim Fällen von Kupferchlorür mit l als auch durch Fällen einer mit SO_2 versetzten Kupferoxydlösung. — Weifses Pulver, löslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, löslich in KCy und NH_3. Lösungen sind farblos. — Lässt sich in sehr glänzenden, farbenspielenden Kryst (monokline Prismen: DAUBER, *A.* 74, 206) erhalten, durch Zerlegen von in Wasser theiltem Bleikupfercyanür mit nicht überschüssigem Schwefelwasserstoff (WÖHLER 78, 370).

Kupfercyanürcyanid. 1) $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + 5H_2O$. Der durch KCy aus Ku oxydlösung gefällte gelbe Niederschlag wird beim Stehen grün und krystallinisch. Dem Körper entsteht durch Fällen von Kaliumkupfercyanür mit Kupferoxydlösung (RAMM BERG, *A.* 28, 217). — Grüne Krystallkörner. Verliert bei 100° Wasser und Cyan wird weifs. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe. — Durch Fällen einer verdün Kupferlösung mit wenig einer verdünnten Kupferlösung erhielt DUFAU (*A.* 88, einen grünen, krystallinischen Niederschlag von $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + H_2O$. Derselbe Kö wurde erhalten beim Einleiten von HCy in mit Wasser angerührtes Kupferoxydhy LALLEMAND (*J.* 1864, 300) hält den auf letztere Art dargestellten Niederschlag Cyanid (?) $CuCy_2$. — 2) $CuCy_2.2Cu_2Cy_2 + H_2O$. Entsteht bei fast vollständiger Fäll eines Kupferoxydsalzes mit Cyankaliumlösung von mittlerer Concentration (DUFAU) Olivengelbes, amorphes Pulver.

$CuCy_2.Cu_2Cy_2 + 2NH_3 + H_2O$. *Bildung.* Durch Fällen von Kupferoxydlösung NH_4Cy (DUFAU). — Amorph, grün. Aus der Lösung in schwachem Ammoniak krystalli grüne Nadeln: $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + NH_3$, und aus der Lösung in gesättigtem Ammoniak b Nadeln oder Blättchen: $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + 6NH_3$. — $CuCy_2.Cu_2Cy_2 + 3NH_3$ (MILLS, *Z.* 1862, 5 — $CuCy_2.2Cu_2Cy_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ (HILKENKAMP, *A.* 97, 218); — $CuCy_2.2Cu_2Cy_2 + 4$ (HIKENKAMP): — $CuCy_2.2Cu_2Cy_2 + 6NH_3$ (SCHIFF, BECCHI, *A.* 134, 33). — $NH_4Cy.Cu_2$ (LALLEMAND, *J.* 1864, 301); — $2NH_4Cy.Cu_2Cy_2$ (DUFAU). — $KCy.Cu_2Cy_2 + H_2O$ (SCH BECCHI, *A.* 138, 35). Monokline Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren unter

— $2KCy.Cu_2Cy_2$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 165; und , 273; LALLEMAND, *J.* 1864, 301); — $6KCy.Cu_2Cy_2$ (RAMMELSBERG). Farblose ider; — $4KCy.3Cu_2Cy_2$ (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 478). Aus der Lösung der Kalium-anüre wird durch H_2S kein Schwefelkupfer gefällt (Unterschied und Trennung des s vom Kupfer). Frisch gefälltes Schwefelkupfer löst sich in Cyankalium. — $BaCy_2.Cu_2Cy_2$ (WESELSKY, *B.* 2, 590). — $2CdCy_2.Cu_2Cy_2$ (SCHÜLER, *A.* 87, 48); — $CdCy_2.CuCy_2$ R).

anailber AgCy. Blausäure fällt aus Silberlösungen weißes, käsiges Cyansilber, ı am Lichte nicht verändert (Unterschied von AgCl). Spec. Gew. = 3,943 KE, *J.* 1860, 17); = 3,988 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Unlöslich in Wasser und ver-Säuren, leicht löslich in NH_3 und KCy. Die Lösung des Cyansilbers in Cyan-wird nicht gefällt durch Alkalien oder Chloride. Beim Erhitzen entweicht nur fte des Cyans gasförmig, der Rest bleibt als Paracyan zurück (RAMMELSBERG, 48, 485). — Zerfällt mit HCl sofort in Blausäure und AgCl; mit H_2S entstehen re und Ag_2S (vgl. BÉCHAMP, *J.* 1853, 680). Beim Kochen mit NaCl oder $HgCl_2$ Chlorsilber und NaCy, resp. $HgCy_2$. — Geht beim Erhitzen mit Schwefel in silber über.

$.y.NH_3$. Monokline Tafeln. Verliert an der Luft sehr schnell Ammoniak (WEITH, 380). — NaCy.AgCy. Blätter, löslich in 5 Thln. Wasser von 20° und in 24 Thln. (von 85%) bei 20° (BAUP, *J.* 1858, 234). — KCy.AgCy. Regelmäßige Oktaëder LSBERG, *P.* 38, 376). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 20° und in 25 Thln. Alkohol %) bei 20° (BAUP). Wird durch Mineralsäuren zersetzt (GLASSFORD, NAPIER, *hrsb.* 25, 294). — NaCy.2KCy.3AgCy. Kurze rhomboïdale Prismen, löslich in ı. Wasser von 15° und in 22 Thln. Alkohol von 17° (BAUP). $HgCy_2.HgSO_4$. + H_2O (GEUTHER, *A.* 106, 242). — $AgNO_3.2AgCy$ (WÖHLER, *P.* 1, 231).

ngold. Goldcyanür AuCy. *Darstellung.* Man erwärmt Kaliumgoldcyanür mit , verdunstet zur Trockne und wäscht den Rückstand mit Wasser. (HIMLY, *A.* — Citronengelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in KCy $[_2$. Zerfällt beim Glühen in Gold und Cyan. Unlöslich in Mineralsäuren; wird ıren nicht zersetzt. Wird von H_2S nicht verändert. Löst sich allmählich in lammonium; aus der Lösung fällen Säuren Schwefelgold.

ppelcyanüre: HIMLY; LINDBOM, *Bl.* 29, 416. — $NH_4Cy.AuCy$ (H., L.). Leicht n Wasser und Alkohol. — NaCy.AuCy (L.). — KCy.AuCy. *Darstellung.* Man löst l in KCy (H.). Fein vertheiltes Gold löst sich beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung (L.). blose rhombische Oktaëder. Löslich in 7 Thln. kaltem und in ½ Thl. siedendem (H.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Säuren fällen in der Kälte langsam, rascher rhitzen, Cyangold. Erst beim Abdampfen ist die Zerlegung eine vollständige. eim Erwärmen mit $HgCl_2$ fällt AuCy aus. — Wird zum Vergolden benutzt. $_2.2AuCy + 3H_2O$ (L.). — $SrCy_2.2AuCy + 3H_2O$ (L.). — $BaCy_2.2AuCy + 2H_2O$ (L.). $_2.2AuCy$ (L.). — $CdCy_2.2AuCy$ (L.). — $CoCy_2.2AuCy$ (L.).

ldcyanid $AuCy_3 + 3H_2O$ (?) oder vielmehr $AuCy_3.HCy + 1½H_2O$. *Darstellung.* n Kaliumdoppelcyanid mit $2HFl.SiFl_4$ oder aus dem Silbersalz mit HCl (HIMLY, 137). — Große farblose Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Schmilzt bei 50°. Entwickelt in der Wärme Wasser und Blausäure.

$_4Cy.AuCy + H_2O$ (H.). — $KCy.AuCy_3 + 1½H_2O$. *Darstellung.* Man trägt völlig Goldchloridlösung in KCy ein (H.). — Große, farblose Tafeln. Leicht löslich in heißem , wenig in Alkohol. — Chlor und Brom wirken nicht ein, aber mit Jod entsteht CyJ_2 (LINDBOM, *Bl.* 29, 416). Verliert alles Wasser erst bei 200°; zerfällt bei ı Erhitzen in Cyan und KCy.AuCy. — Giebt mit Silberlösung einen käsigen, n Niederschlag ($AgCy.AuCy_3$)(?). — $CoCy_2.2AuCy_3 + 9H_2O$ (LINDBOM).

ditionsprodukte der Goldcyanürdoppelsalze. Kaliumgoldcyanür löst Jod ldung von $KCy.AuCy.J_2$. Chlor und Brom zerlegen das Additionsprodukt unter der analogen Verbindungen $KCy.AuCy.Cl_2$, $KCy.AuCy.Br_2$ (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3. Salze: LINDBOM, *Bl.* 29, 416. — $NaCy.AuCy.Br_2 + 2H_2O$. — $KCy.AuCy.Cl_2 + H_2O$: — $y.Br_2 + 3H_2O$; — $KCy.AuCy.J_2 + H_2O$. — $CaCy_2.2AuCy.Br_2 + 10H_2O$; — $CaCy_2.2AuCy$. H_2O. — $SrCy_2.2(AuCy.Cl_2) + 8H_2O$; — $SrCy_2.2(AuCy.Br_2) + xH_2O$; — $SrCy_2.2AuCy$. H_2O. — $BaCy_2.2(AuCy.Cl_2) + 8H_2O$; — $BaCy_2.2(AuCy.Br_2) + 10H_2O$; — $BaCy_2.2AuCy$. H_2O. — $ZnCy_2.2(AuCy.Cl_2) + 7H_2O$; — $ZnCy_2.2(AuCy.Br_2) + 8H_2O$. — $CdCy_2.2AuCy$. H_2O. — $CoCy_2.2(AuCy.Br_2) + 9H_2O$; — $CoCy_2.2(AuCy.J_2) + 10H_2O$.

verbindungen des Cyans.

lorcyan (gasförmiges) CNCl. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf wässrige re (BERTHOLLET, GAY-LUSSAC) oder auf Cyanquecksilber (SERULLAS, *Berz. Jahresb.*

8, 89; 12, 79). Freies Cyan verbindet sich selbst im Sonnenlicht nicht mit Chlor. — *Darstellung.* Man sättigt eine gesättigte, wässrige Lösung von Cyanquecksilber, zu der man überschüssiges Cyanquecksilber gefügt hat, mit Chlor, lässt verschlossen und im Dunkeln stehen, bis das Chlor verschwunden ist, entfernt durch Schütteln mit Quecksilber etwa noch vorhandenes Chlor und erwärmt dann die Lösung (WÖHLER, *A.* 73, 220). Bei dieser Operation sollen zuweilen Explosionen vorkommen (WEITH, *B.* 7, 1745). Es erscheint daher gerathener, Chlor in durch Eis und Kochsalz gekühlte wässrige Blausäure (von 16%) einzuleiten (GAUTIER, *A.* 141, 122).

Leicht condensirbares Gas von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Tension des Dampfes: REGNAULT, *J.* 1863, 65 u. 67. Erstarrt bei —5 bis —6° (WÜRTZ, *A.* 79, 284) und siedet bei + 15,5° (WÜRTZ; SALET, *A.* 136, 144), + 12,66° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Dampfdichte = 2,13 (ber = 2,13) (SALET). Wandelt sich bei längerem Aufbewahren theilweise in Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 um. — 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. Chlorcyan; die Lösung wird nicht durch $AgNO_3$ gefällt (SERULLAS). 1 Vol. Aether löst 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chlorcyan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald und hält dann Kohlensäureester und Carbaminsäureester. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und Kaliumcyanat. $CyCl + 2KHO = KCl + KCyO + H_2O$. Mit Natriumalkoholat entsteht Cyanätholin $CN.OC_2H_5$. — Mit NH_3 (in ätherischer Lösung) bildet Chlorcyan Salmiak und Cyanamid $CN.NH_2$. — Chlorcyan verbindet sich mit einigen Metallchloriden. Eine Verbindung 2CyCl.CyH (WÜRTZ, *A.* 79, 281) existirt nicht (NAUMANN; VOGT, *A.* 155, 170). — Bildungswärme des Chlorcyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114.

$BCl_3.CyCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von CyCl in BCl_3 (MARTIUS, *A.* 109, 79). — Kleine Prismen. Wird von Wasser heftig zerlegt in HCl, CyCl und $B(OH)_3$. Sublimirt nicht unzersetzt. — $TiCl_4.CyCl$. Citronengelbe Krystalle. Sublimirbar. Raucht sehr stark an der Luft. Wird von Wasser heftig zersetzt unter Abscheidung von CyCl. Giebt mit Ammoniakgas eine tief-orangerothe Verbindung (WÖHLER, *A.* 73, 220). — $SbCl_5.CyCl$(?) (KLEIN, *A.* 74, 84). — Verbindung mit Cyanäthyl: S. 222.

Festes Chlorcyan (Cyanurchlorid) Cy_3Cl_3. *Bildung.* Bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf wasserfreie Blausäure an der Sonne (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 84). Aus Cyanursäure und PCl_5 (BEILSTEIN, *A.* 116, 357). — *Darstellung.* Man leitet langsam Chlorgas durch eine Auflösung von 1 Thl. Blausäure in 4 Thln. wasserfreiem Aether, unter Abkühlen, und lässt 24 Stunden lang stehen (GAUTHIER, *A.* 141, 124).

Monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 145° (GAUTHIER). Siedep.: 190° (SERULLAS). Spec. Gew. = 1,32 (S.). Dampfdichte = 6,35 (ber. = 6,39) (BINEAU, *Berz. Jahresb.* 19, 195). Riecht heftig nach Mäuseexcrementen. Sehr giftig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt, rascher durch Alkalien, dabei in HCl und Cyanursäure zerfallend. Löst sich leicht und unzersetzt in Alkohol und Aether.

Bromcyan CNBr. *Bildung* und *Darstellung* wie bei Chlorcyan (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 94). — Zu seiner Darstellung giefst man in mit Eis gekühlte wässrige Blausäure Brom oder benutzt eine ebenso abgekühlte Cyankaliumlösung (LANGLOIS, *A. Spl.* 1, 384).

Nadeln oder Würfel von heftigem Geruche. Löslich in Wasser und Alkohol. Sehr giftig. Schmelzp.: 4° (LÖWIG); 16° (SERULLAS). Siedep.: über 40° (BINEAU, *Berz. Jahresb.* 19, 195). Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1871, 80.

Cyanurbromid Cy_3Br_3. *Bildung.* Aus wasserfreier Blausäure und Brom (?) (SERULLAS, *P.* 14, 446). Beim Erhitzen von Bromcyan für sich oder mit absolutem Aether auf 130—140° (EGHIS, *B.* 2, 159). — Amorphes, weifses Pulver. Schmilzt über 300°. Unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt mit Wasser bei 100° in HBr und Cyanursäure.

Jodcyan CNJ. *Vorkommen.* Kommt zuweilen im käuflichen Jod vor (SCANLAN u. A., *J.* 1847/48, 380; 1849, 251; 1871, 224). — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. fein geriebenes Cyanquecksilber mit einer Lösung von 2 Thln. Jod in Aether (LINNEMANN, *A.* 120, 36). — Lange, farblose Nadeln. Krystallisirt aus Aether oder absolutem Alkohol in kleinen vierseitigen Tafeln (HERZOG, *J.* 1850, 354). Riecht stechend. Sehr giftig. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether. Diese Lösungen werden durch Silberlösung nicht gefällt (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 2, 75; SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 5, 68). Löst sich in Kalilauge unter Bildung von KCy, KJ und KJO_3. Mit wässrigem Schwefelwasserstoff tritt Umsetzung in Schwefel, HJ und HCy ein. — Löst sich in Alkalisulfiten unter Bildung von HCy und HJ (STRECKER, *A.* 148, 95). $K_2SO_3 + CyJ + H_2O = HJ + CyH + K_2SO_4$. — Es ist noch nicht gelungen, das Jodcyan zu polymerisiren. — Bildungswärme des Jodcyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114.

$KJ.4CyJ + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 At.) Jod in eine Lösung von (1 Mol. — 1 Thl.) KCy in (2 Thln.) Wasser scheiden sich lange, farblose, prismatische Nadeln ab (LANGLOIS, *A. ch.* [3] 60, 220). Dieselben sind sehr unbeständig und geben

r — KJ, an Aether — CyJ ab. Schmelzp.: 90°. Beim Verdunsten der ätherischen
n der Luft bilden sich an CyJ reichere, dickere Krystalle: $KJ.4CyJ + 4H_2O$.
ystalle entwickeln bei 95° Jodcyan und schmelzen dann bei 120—130°.

säure (Isocyansäure, Carbimid) CO.NH. *Bildung.* Beim Erhitzen von
ure (WÖHLER, LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 11, 84); beim Erwärmen von Harnstoff
phorsäureanhydrid (WELTZIEN, *A.* 107, 219). Kaliumcyanat entsteht beim Glühen
mit Braunstein (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 3, 78; 4, 92) oder bei der Elektrolyse
kalium (KOLBE, *A.* 64, 237); beim Einleiten von Cyan in Kalilauge oder beim
on Potasche in Cyangas (WÖHLER); beim Einleiten von Chlorcyan in Kalilauge;
en von carbaminsaurem Kali (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 196). — *Darstellung.* Man
asserfreie Cyanursäure im Kohlensäurestrome in einem rechtwinklig gebogenen Ver-
rohr. Zunächst wird das Knie erhitzt und dann von diesem aus das übrige Rohr
A. 114, 165). Der entwickelte Dampf wird in ein Kältegemisch geleitet. — Sehr
stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Der Dampf reizt stark zu Thränen.
en der flüssigen Säure auf die Hand gebracht, erzeugt, unter heftigen Schmerzen,
e Blase. — Cyansäure wandelt sich bei 0° innerhalb einer Stunde ruhig in das
isomere Cyamelid um. Nimmt man die flüssige Säure aus dem Kältegemisch
erfolgt die Umwandlung explosionsartig (WÖHLER, LIEBIG). Spec. Gew. = 1,140
1,1558 bei — 20°. Dampfdichte = 1,50 (ber. = 1,49) (TROOST, HAUTEFEUILLE,
114). Bei der Umwandlung von Cyansäure in Cyamelid entwickelt 1 g Cyan-
Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99). Transformationstension
säure: TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 315. 1 g Cyansäure entwickelt beim
en 2290 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 101). — Cyansäure löst
iswasser, die Lösung hält sich um so besser, je verdünnter sie ist; oberhalb 0°
e wässrige Lösung rasch in Kohlensäure und Ammoniak. $CO.NH + H_2O = CO_2 +$
Alkoholen löst sich Cyansäure unter Bildung von Allophansäureestern (LIEBIG,
Dabei verbinden sich jedesmal 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. eines ein- oder mehr-
Alkohols (BAEYER). Mit Aldehyd C_2H_4O vereinigt sich Cyansäure zu Trigen-
Cyansaure Alkalien (mit Ausnahme von $NH_4.CNO$) vertragen Dunkelrothgluth,
zu zersetzen, zerfallen aber beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Carbonate. Das
salz wandelt sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung in Harnstoff um. In
Weise gehen die Cyanate der primären und sekundären Basen in die isomeren, sub-
Harnstoffe über. Die Cyanate tertiärer Basen sind keiner anologen Umwandlung
iäthylphosphin führt Cyansäure in Cyanursäure und Cyansäureäther in Cyanur-
über (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 58). — Die cyansauren Erden, Thalliumcyanat und
alich alle Cyanate der schweren Metalle zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und
salze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 208). $Ca(CNO)_2 = CaN.CN + CO_2$.

H.HCl. *Bildung.* Beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas über Kaliumcyanat
A. 45, 357). — Stark rauchende Flüssigkeit. Zerfällt beim Erwärmen in HCl und
Wird von Wasser sofort in CO_2 und NH_4Cl zerlegt. Liefert mit Alkohol HCl und
säther. Bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich die Verbindung allmählich in NH_4Cl,
und Cyamelid um.

ON. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und $(NH_4)_2SO_4$. — Leicht löslich in Wasser.
geht beim Stehen langsam, beim Erwärmen rasch in Harnstoff über.

N. *Darstellung.* Man schmilzt 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln.
r Potasche zusammen, lässt etwas erkalten und giebt der noch flüssigen Masse all-
Thle. Mennige hinzu. Dann kommt der Tiegel wieder ins Feuer, man rührt um,
Blei absitzen und gießt das geschmolzene Kaliumcyanat ab (CLEMM, *A.* 66, 382). —
61, 789) verwendet 850 g Blutlaugensalz, 318 g K_2CO_3 und setzt alle 10 Minuten
0 g (total 1900 g) Mennige hinzu. Nach dem letzten Zusatz von Mennige erhält
Masse noch ½ Stunde lang im Schmelzen. Das ausgegossene Kaliumcyanat wird
l (von 86%) ausgekocht. — CHICHESTER (*J.* 1875, 238) empfiehlt, 4 Thle. trocknes
salz mit 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ zu mengen und allmählich in einen schwach rothglühenden
utragen. — Kleine Blättchen und Nadeln. Spec. Gew. = 2,048 (MENDIUS, *J.* 1860,
056 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, wässrigem
nlöslich in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter
n NH_3 und K_2CO_3. — H_2S über das erhitzte Salz geleitet, erzeugt K_2S, KCNS und
$_2$S (WÖHLER; JAQUEMIN, *J.* 1860, 239). — Natriumamalgam führt eine (durch
al gehaltene Lösung von Kaliumcyanat in Formamid $CHO.NH_2$ über (BASAROW,
. Bildungswärme des Kaliumcyanats: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. —
me = — 5,17 große Calor. BERTHELOT, *J.* 1873, 77.

$O)_2$. *Darstellung.* Man fällt eine mit Baryumacetat versetzte Lösung von Kalium-
Alkohol. — Feine Nadeln. Löslich in Wasser. — TlCNO (KUHLMANN, *A.* 126, 78).

— $Pb(CNO)_2$. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kochendem Wasser. Das trockne Salz ist sehr beständig und eignet sich daher sehr gut zum Aufbewahren von Cyansäure. Mit Ammoniumsulfat behandelt, liefert es leicht reinen Harnstoff. Zu seiner Darstellung fällt man das rohe Kaliumcyanat mit $Ba(NO_3)_2$ (zur Entfernung von K_2CO_3) und das Filtrat davon mit $Pb(NO_3)_2$ (WILLIAMS, *Z.* 1868, 352). — $Co(CNO)_2.2KCNO$ (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 206). — Ag.CNO. Weifser Niederschlag. Spec. Gew. = 4,004 (MENDIUS, *J.* 1860, 17). Wenig löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich in NH_3; aus der Lösung krystallisiren Blättchen einer wenig beständigen Verbindung von Silbercyanat mit NH_3 (WÖHLER). Löslich in verd. Salpetersäure unter Zersetzung. Trocknes Salzsäuregas scheidet unter Erhitzung Cyansäure ab, die sofort in Cyamelid übergeht, wenn nicht für Abkühlung gesorgt wird.

Isocyansäureäther (Cyansäureäther von WÜRTZ). R.N.CO. *Bildung.* Bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat. Daneben entstehen durch Polymerisation, Cyanursäureäther (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 43). Bei der Oxydation der Isonitrile mit HgO (GAUTIER, *A.* 149, 313). Rasch werden die Aether erhalten durch Behandeln von Silbercyanat mit Alkyljodüren bei niederer Temperatur. Die Isocyansäureäther sind leicht flüchtige, heftig und erstickend riechende Flüssigkeiten, die sehr reaktionsfähig sind. Beim Aufbewahren wandeln sie sich, zuweilen schon nach einigen Tagen, in die isomeren Cyanursäureäther um. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie in CO_2 und primäre Alkoholbasen. $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2$. — Mit Wasser liefern sie CO_2 und (symmetrische) disubstituirte Harnstoffe. $2C_2H_5.N.CO + H_2O = CO_2 + (C_2H_5.NH)_2.CO$. Mit Alkoholen verbinden sie sich direkt zu substituirten Carbaminsäureestern. $C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$. Organische Säuren bewirken Spaltung in CO_2 und substituirte Säureamide. $C_2H_5.NCO + C_2H_3O.OH = CO_2 + C_2H_5.N(C_2H_3O)H$. — Mit Säureanhydriden erhält man tertiäre Säureamide: $C_2H_5.NCO + (C_2H_3O)_2O = CO_2 + C_2H_5.N(C_2H_3O)_2$. — Mit NH_3, primären und sekundären (aber nicht mit tertiären) Basen verbinden sich die Isocyansäureäther zu substituirten Harnstoffen. $C_2H_5.N.CO + (C_2H_5)_2.NH = (C_2H_5)NH.CO.N(C_2H_5)_2$.

Methyläther $CH_3.NCO$. *Darstellung.* Durch Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. KCNO mit 2 Thln. $CH_3.KSO_4$ (WÜRTZ). — Siedep.: 43—45° (GAUTIER, *A.* 149, 313).

Aethyläther $C_2H_5.NCO$. Siedep.: 60°. Spec. Gew. = 0,8981 (WÜRTZ). Der völlig reine Aether hält sich jahrelang unverändert. Das (von WÜRTZ beobachtete) Verhalten des Aethers gegen Kali, Alkohol, Essigsäure, NH_3, Basen und Essigsäureanhydrid ist oben beschrieben. Natriumäthylat wirkt heftig ein und wandelt den Isocyansäureäther gröfstentheils in Cyanursäureäther um (HOFMANN, *J.* 1861, 515, vrgl. *A.* 103, 353; 115, 275). — Triäthylamin verbindet sich, selbst bei 200°, nicht mit Isocyansäureäther. Lange Zeit damit in Berührung, geht Letzterer in Cyanursäureäther über (HOFMANN, *J.* 1862, 335).

$C_2H_5.NCO.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Isocyansäureäther oder beim Destilliren von salzsaurem Diäthylharnstoff. $(C_2H_5.NH)_2.CO + 2HCl = C_2H_5.N.CO.HCl + C_2H_5.NH_2.HCl$ (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 107). — Stechend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark zu Thränen reizt. Siedep.: 95° (H., L.); 108—112° (GAL, *Bl.* 6, 435). Wird von Wasser heftig zersetzt in CO_2 und salzsaures Aethylamin. — $C_2H_5.NCO.HBr$. Flüssig. Siedep.: 118—122° (GAL).

Isobutyläther $C_4H_9.NCO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Isobutyljodid mit Sand und Silbercyanat (BRAUNER, *B.* 12, 1877). — Siedep.: 110°.

Isocyanat des tertiären Butyls $(CH_3)_3C.NCO$. *Bildung.* Isobutyljodid wirkt auf trocknes Silbercyanat heftig ein und erzeugt nur wenig Isobutylcyanat, sondern tertiäres Butylcyanat, mit Isobutylen, ferner Cyansäure, Cyanursäure und polymeres Butylcyanat (BRAUNER, *B.* 12, 1874). — Aromatisch, hintennach stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85,5° (cor.); spec. Gew. = 0,8676 bei 0°. Bleibt bei —25° flüssig. Wird von Triäthylphosphin nicht polymerisirt. Spaltet sich bei längerem Erhitzen auf [illegible] vollständig in Isobutylen und Cyansäure. Giebt beim Behandeln mit Kali oder Salzsäure Trimethylcarbylamin $(CH_3)_3C.NH_2$.

Polymeres (Iso — ?) butylisocyannat $(C_4H_9.NCO)_x$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Isobutyljodid auf Silbercyanat. Bleibt beim Abdestilliren des Butylisocyanats zurück und wird dem Rückstande durch Aether entzogen (BRAUNER, *B.* 12, 1876). — Unangenehm riechende, bräunliche, krystallinische, zähe Masse.

Isoamyläther $C_5H_{11}.N.CO$. Siedep.: 100° (WÜRTZ, *J.* 1849, 428). Siedep.: 134—[illegible] (CUSTER, *B.* 12, 1330). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Wird von einer ätherischen Triäthylphosphinlösung zu Isocyanurat $(C_5H_{11}.NCO)_3$ polymerisirt (C. H.).

Hexyläther $C_6H_{13}.N.CO$. Siedet oberhalb 100° (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 5[illegible]).

Allyläther $C_3H_5.N.CO$. Siedep.: 82° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 297).

Normale Cyansäure CN.OH.

Im freien Zustande unbekannt; es sind nur Aether bekannt, denen die rationelle Formel CN.OR zukommt. Diese Aether entstehen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate. Sie unterscheiden sich von den isomeren Isocyansäureäthern durch ihren schwachen, aromatischen Geruch, eine geringe Flüchtigkeit und ihr Verhalten gegen Kali und Salzsäure, wobei Cyansäure, resp. Cyanursäure gebildet wird.

Cyansaures Methyl $CN.OCH_3$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. reinem Holzgeist (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). — Flüssig. Erstarrt nach einiger Zeit, zuweilen sehr bald, und hält dann Cyanursäuretrimethyläther und Amidocyanursäuredimethyläther.

Cyansaures Aethyl (Cyanätholin) $CN.OC_2H_5$. *Darstellung.* Man leitet CyCl in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, destillirt die vom NaCl abgegossene Flüssigkeit im dem Wasserbade und wäscht den Rückstand mit Wasser (CLOËZ, *A.* 102, 355). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,1271 bei 15°. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. — Wandelt sich beim Stehen um in Cyanursäureäther und Diamidocyanursäureäthyläther (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 274). — Zerfällt mit Kali in Alkohol und Kaliumcyanat, das sich bald in cyanursaures Kali umwandelt. Beim Einleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Cyanursäure $C_3N_3H_3O_3$ ein (GAL, *Bl.* 6, 439).

Isoamyläther $CN.OC_5H_{11}$. Siedet unter Zersetzung bei etwa 200° (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275).

Cyamelid (unlösliche Cyansäure) $(CNOH)_x$. *Bildung.* Cyansäure wandelt sich rasch in Cyamelid um. Entsteht bei gelindem Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile Kaliumcyanat und Oxalsäure (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 86). — Weisses, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Geht beim Destilliren in Cyansäure über. Löslich in Kalilauge; die Lösung liefert beim Eindampfen cyanursaures Kali. — Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure erst Cyanursäure (WELTZIEN, *A.* 132, 222) und dann CO_2 und NH_3 (L., W.).

Cyanursäure (Tricarbimid) $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle NH(?) + 2H_2O$.

Bildung. Aus festem Chlorcyan und Wasser (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 9, 86); beim Erhitzen von Harnsäure (SCHEELE; WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 10, 82) oder von Harnstoff (WÖHLER). Beim Erhitzen der Säureverbindungen des Harnstoffes (DE VRY, *A.* 61, 249; PELOUZE, *A.* 44, 106; WIEDEMANN, *A.* 68, 324 u. s. w.); beim Erwärmen von Cyamelid mit conc. Schwefelsäure (WELTZIEN); in kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf $COCl_2$ (BOUCHARDAT, *A.* 154, 354). Beim Erhitzen von Xanthogenamid (DEBUS, *A.* 72, 20). Bei der Einwirkung von Säuren (HCl) auf Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan, Thioprussiamsäuren (CLAUS). Bei der Oxydation von Guanamid mit Salpetersäure (NENCKI). — Die Cyanursäure entspricht, dem Verhalten ihrer Salze und Aether nach, der gewöhnlichen oder Isocyansäure. Sie müsste daher Isocyanursäure genannt werden. Da aber dieser Name bereits einige Zeit für die Fulminursäure in Gebrauch war, so scheint es gerathen, den altgewohnten Namen Cyanursäure für die Säure beizubehalten. Rationeller wäre die Bezeichnung Tricarbimid. — *Darstellung.* Man leitet in geschmolzenen Harnstoff Chlorgas (WURTZ, *A.* 64, 307). Das Produkt wird mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man die Säure in verdünnter Natronlauge, erhitzt zum Kochen und giebt allmählich Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die filtrirte Lösung wird mit HCl angesäuert (GÖSSMANN, *A.* 99, 375). Oder man löst die Säure in conc. Schwefelsäure, entfärbt durch Zutropfeln von Salpetersäure und fällt mit Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 83). Man löst in conc. H_2SO_4, verdünnt die Lösung mit dem 20—30fachen Volum Wasser, erhält einige Tage lang nahe am Sieden und dampft dann ab.

Krystallisirt aus Wasser (mit $2H_2O$) in monoklinen Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 375; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 436); aus conc. Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoktaëdern (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 10, 83; VOIT, *A.* 132, 222). Spec. Gew. = 1,768 (bei 0°); = 2,500 (bei 19°); = 2,228 (bei 24°); = 1,725 (bei 48°) (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99); = 1,722—1,735 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft. Löslich in etwa 40 Thle. kaltem Wasser, leichter in heissem Alkohol. 100 Thle. Alkohol von 22° lösen 0,349 Thle. Säure (HERZIG, *B.* 12, 175). Zerfällt bei der trocknen Destillation in Cyansäure; die krystallwasserhaltige Säure entwickelt dabei natürlich CO_2 und NH_3. Unzersetzt löslich in Vitriolöl; zerfällt nur bei längerem Erhitzen mit dieser Säure in CO_2 und NH_3. Wird von conc. Salpetersäure, bei kurzem

Kochen, nicht angegriffen. — Giebt beim Behandeln mit PCl_5 festes Chlorcya
(BEILSTEIN). — Dreibasische Säure; bildet aber vorzugsweise ein- und zweibasisc
1 g Cyanursäure entwickelt beim Verbrennen 1940 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTE
J. 1869, 101).

Reaktionen: Verhalten in der Hitze (Bildung von Cyansäure, am Geruche k
— Man erwärmt die wässrige Lösung der Säure mit conc. Natronlauge auf ein
glase. Es scheiden sich feine Nadeln des Salzes $Na_3.C_3N_3O_3$ aus, welche beim
verschwinden, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt war (HOFMANN, *B.* 3,
Beim Vermischen einer Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak mit de
von $CuSO_4$ in sehr verd. Ammoniak entsteht in der Wärme ein amethystfarbene
schlag (WÖHLER).

Salze: WÖHLER, *A.* 62, 241. — $K.C_3H_2N_3O_3$. Würfel; sehr schwer löslich i
Geht beim Schmelzen mit Kali in Kaliumisocyanat über (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. J*
166); — $K_2.C_3HN_3O_3$. Feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das einbasische
salz. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Eindampfen das Salz $K.C_3H_2N_3O_3$
WÖHLER). $K_2.C_3HN_3O_3$ zerfällt beim Erhitzen in Isocyansäure und Kaliumisocyanat
A. 26, 122). — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert erst
alles Wasser; — $Ba.C_3HN_3O_3 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb_3(C_3N_3O_3)_2$
Krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zerfällt in
Harnstoff und Blei. — $Cu.C_3HN_3O_3.2NH_3 + H_2O$. Kleine amethystrothe Krystalle,
lich in Ammoniak; — $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2NH_3$. Entsteht beim Fällen einer heifsen
Cyanursäurelösung mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Braune Blätter (WIEDEMAN
324). — $Ag_2.C_3HN_3O_3$. Durch Vermischen heifser Lösungen von Cyanursäure und Si
in Gegenwart freier Essigsäure. — Krystallpulver; unlöslich in Wasser und Essig
$Ag_3.C_3N_3O_3$. Beim Fällen einer heifsen Lösung von Cyanursäure und $AgNO_3$ mit A
Niederschlag, unlöslich in Wasser (W.; LIEBIG, *A.* 26, 123; DEBUS, *A.* 72, 21); — $Ag_2.C_3HN_3$
Entsteht durch Digeriren des Salzes $Ag_2.C_3HN_3O_3$ mit NH_3. Unlöslich in Ammoniak; — A
$+ (NH_4)_3(C_3N_3O_3)$ (?); — $Ag_4Pb(C_3N_3O_3)_2 + H_2O$.

Cyanursäureäther. Dieselben werden durch Destillation von Kalium
mit ätherschwefelsaurem Kalium bereitet (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 57). Sie entste
in kleiner Menge bei der Destillation von Kaliumcyanat mit ätherschwefelsaurem
Die Aether der Cyansäure CNOR. wandeln sich, namentlich im unreinen Zustan
in Cyanursäureäther um. — Die Cyanursäureäther sind krystallinisch, unzersetzt
und geruchlos. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ganz wie die Isocya
äther, in CO_2 und Alkoholbasen (WÜRTZ).

Methyläther $C_6H_9N_3O_3 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3$. Prismen. Schmelzp.: 175—176°;
274°. Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem (
— Der ölige Cyansäuremethyläther $CN.OCH_3$ wandelt sich beim Stehen in einen p
Körper um, der bei 132° schmilzt und beim Behandeln mit Kali in Holzg
Cyanursäure zerfällt. Wird derselbe destillirt, so geht er in den bei 175° schm
Cyanursäuremethyläther über (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271).

Verbindungen mit Formamid (GAUTIER, *A.* 149, 313). $C_7H_{12}N_4O_4 = (CH_3)$
$+ N(CHO)H_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Isoacetonitril $NC.CH_3$ mit Quecksil
zuletzt auf 160°. $4NC.CH_3 + 5O = C_7H_{12}N_4O_4 + CO$. — Blätter (aus Wasser).
und sublimirt theilweise bei 175°. Zersetzt sich bei 250°. Löslich in Wasser, Alko
Aether. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak.

$C_8H_{12}N_4O_5 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + N(CHO)_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer äth
Lösung von Isoacetonitril mit Quecksilberoxyd. $4NC.CH_3 + O_5 = C_8H_{12}N_4O_5$. — K
Schmelzp.: 163°; Siedep.: 168° (bei 24 mm).

Aethyläther $C_9H_{15}N_3O_3 = (C_2H_5)_3.C_3N_3O_3$. *Bildung.* Bei der Destillati
cyansaurem oder cyanursaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium (WÜRTZ)
Erwärmen von cyanursaurem Silber ($Ag_2.C_3HN_3O_3$ oder $Ag_3.C_3N_3O_3$) mit Jodät
120° (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 102). Die Verbindungen von Isocyansäureät
HCl oder HBr zerfallen, beim Erhitzen im Rohr auf 100°, in HCl, resp. HBr und
äther (GAL., *A.* 137, 28). — Rhombische Prismen (RAMMELSBERG, *J.* 1857, 273). Sc
95°; Siedep.: 276°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in
Wasser, leicht in starkem Alkohol und in Säuren. Wird von PCl_5 in der Wärm
angegriffen. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien nicht sofort in CO_2 und Aeth
beim Erwärmen mit Barytwasser tritt Spaltung in CO_2 und Triäthylbiuret C
ein. — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat werden Aethylen, Aethylamin, T
guanidin $C_7H_{17}N_3$ und Triäthylbiuret gebildet (HOFMANN, J. 1861, 516).

Tetrachlorcyanuräther $C_9H_{11}Cl_4N_3O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von C

itzten Cyanuräther (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 109). — Fest, zuweilen krys- Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung giebt mit $AgNO_3$ erschlag. — Wird von alkoholischem Kali schon in der Kälte zerlegt in CO_2, nen zähen Körper $C_8H_{11}Cl_2N_3O_2.C_8H_{11}Cl_4N_3O_3 + 4KOH = C_8H_{11}Cl_2N_3O_3 +$ $)_3 + 2H_2O$.

lcyanursäure $C_7H_{11}N_3O_3 = (C_2H_5)_2H(C_3N_3O_3)$. *Bildung.* Entsteht als kt bei der Darstellung von Cyanuräther und bleibt beim Umkrystallisiren des der Mutterlauge (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 112). — Beim Erhitzen von hem) Diäthylharnstoff (WÜRTZ, *J.* 1856, 700). — *Darstellung.* Die alkoholische les Cyanuräthers wird verdunstet, und der Rückstand so lange mit Baryt gekocht, als entweichen. Dann sättigt man mit CO_2 und verdunstet, wobei zunächst öliges t sich ausscheidet und dann Rinden von diäthylcyanursaurem Baryum, die man mit ht und dann mit H_2SO_4 zerlegt (H., L.).

nale Säulen. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem wer in kaltem Wasser. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in NH_3, festen d Baryt und daraus unverändert auskrystallisirend. Wird von Kalilauge oder schwer angegriffen: beim Erhitzen damit im Rohr auf 100° wird nur ein , und Aethylamin zerlegt. Das Bleisalz giebt beim Destilliren mit $C_2H_5.KSO_4$. — $C_7H_{10}N_3O_3.Ag$. Nadeln. Wird durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer erhalten. Giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Diäthylcyanursäure. — Die che Lösung der Säure giebt mit Kupferacetat einen rosarothen, mit Bleilösung n Niederschlag.

rsaures Oxamethan — s. Oxalursäureester.

e Cyanursäuren. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hexabromaceton mit ntstehen 2 isomere Cyanursäuren: die *α*-Säure bildet sich vornehmlich in peratur, die *β*-Säure bei etwas niederer Temperatur (HERZIG, *B.* 12, 170).

ursäure $C_3N_3H_3O_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte, im ome, ein Gemenge von 1 Thl. Harnstoff mit 3—4 Thln. Hexabromaceton auf zuletzt auf 180°. Das Produkt wird mit heifsem Wasser ausgezogen, die Lösung usgeschüttelt und dann verdunstet. Die auskrystallisirte Säure kocht man 1—2 mal aus. — Kleine Nadeln. Krystallisirt aus Salpetersäure ohne Krystallwasser. im Erhitzen, ohne zu schmelzen. Entwickelt bei der Destillation Cyansäure. Vasser viel leichter löslich als in kaltem, völlig unlöslich in Aether. 100 g Alkohol 0,556 g. Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in gewöhnliche Cyanur- Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Cyanurchlorid Cy_3Cl_3. Zeigt mit conc. dieselbe Reaktion wie gewöhnliche Cyanursäure. Jodäthyl bildet mit dem J und Alkohol.

$_3O_3 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Barytlösung in die heifse, wässrige Säure. — Niederschlag, der 40,8% Ba enthält. (Cyanursäure giebt unter diesen nen Niederschlag mit 29,7% Ba). — $Cu(NH_4)_2(C_3HN_3O_3)_2$ (bei 110°). Braunvioletter, derschlag. — $Ag_2(NH_4).C_3N_3O_3 + H_2O$. *Bildung.* Man fällt eine kalt gesättigte äure mit einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak.

ursäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Biuret mit Hexabromaceton auf ird viel mehr *β*-Säure als *α*-Säure gebildet (HERZIG). — *Darstellung.* Wie re, nur lässt man die Temperatur nicht über 170° steigen. — Feine Nadeln. In namentlich in Alkohol viel leichter löslich als die *α*-Säure. Unlöslich in limirt, ohne zu schmelzen. Giebt beim Erhitzen keine Cyansäure. PCl_5 wirkt zeugt aber kein Cyanurchlorid. Zerfällt bei längerem Kochen mit Natronlauge CO_2 und NH_3.

$_2(C_3HN_3O_3)_2$. Ganz wie das *α*-Salz, nur hellviolett gefärbt. — $Ag_2(NH_4)C_3N_3O_3$ rhält sich ganz wie das analoge Salz der *α*-Säure.

säure $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O$. *Bildung* Man kocht Mellon mit Salpetersäure Lösung erkalten (LIEBIG, *A.* 10, 34). — Breite Blätter (aus Wasser), vier- en (aus Salpetersäure). In kaltem Wasser leichter löslich als Cyanursäure. ure in conc. H_2SO_4 gelöst und dann Wasser zugegeben, so fällt Cyanursäure t sich beim Erhitzen wie gewöhnliche Cyanursäure. Die mit NH_3 neutralisirte mit $AgNO_3$ einen weifsen Niederschlag $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Beim Fällen von Kalium mit $AgNO_3$ entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung uren Silbers. Aus den cyanilsauren Alkalien scheiden Mineralsäuren freie aus.

le Cyanursäure $C(OH)\begin{matrix}\diagup NC(OH)\diagdown \\ \diagdown NC(OH)\diagup\end{matrix}N$ (?). Es ist noch unentschieden, ob und

welche der obigen isomeren Cynursäuren als normale Säure zu betrachten ist. Jedenfalls existirt eine Reihe von Estern, denen die obige Struktur zukommt. Dieselben entstehen durch Polymerisation der normalen Cyansäureester (von CLOËZ) und werden als Nebenprodukte bei der Darstellung der Letzteren erhalten (OLSHAUSEN, HOFMANN, *B.* 3, 271). Bei der Destillation gehen sie in die isomeren Cyanursäureäther über. Von Alkalien werden sie in Alkohol und Cyanursäure gespalten.

Methylester $(CH_3)_3.(O.CN)_3$. *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Cyansäuremethylester (S. 691). Der nach dem Verjagen des Holzgeistes bleibende Rückstand erstarrt mehr oder weniger rasch krystallinisch und besteht dann aus Cyanursäuremethylester und Amidocyanursäuredimethylester. Aether nimmt nur den Cyanursäureester auf. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Siedet bei 160—170°, dabei in Cyanursäure-Methyläther übergehend. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem.

Amidocyanursäuredimethylester (Melanurensäureäther?) $C_5H_8N_4O_2$ = $(CH_3O)_2.C_3N_3(NH_2)$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt (durch die Gegenwart von Feuchtigkeit) bei der Darstellung von Cyanursäuremethylester erhalten und bildet sich auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Letzteren (OLSHAUSEN, HOFMANN). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212°. Geruch- und geschmacklos. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem; fast unlöslich in kaltem Aether. In kaltem Wasser viel schwerer löslich als Cyanursäuremethylester. — Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak wird Holzgeist abgeschieden. — $C_5H_8N_4O_2.AgNO_3$. Schwerlösliche Nadeln.

Den normalen **Aethylester** $(C_2H_5O)_3.Cy_3$ konnten OLSHAUSEN und HOFMANN nicht rein erhalten; nur folgende Umwandlungsprodukte desselben wurden isolirt.

Amidocyanursäurediäthylester $C_7H_{12}N_4O_2 = (C_2H_5O)_2.C_3N_3(NH_2)$. *Bildung.* Entsteht beim Verarbeiten des Rohproduktes der Einwirkung von CyCl auf Natriumalkoholat oder bei mehrstündigem Erhitzen von rohem Cyanätholin mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 100°. — Prismen. Schmelzp.: 97°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit $AgNO_3$. — Die Verbindung $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ krystallisirt unzersetzt aus Wasser in Nadeln. — $2C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$. Nadeln. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in die Verbindung $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ über.

Diamidocyanursäureäthylester $C_5H_9N_5O = (C_2H_5O).C_3N_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht bei etwas längerer Einwirkung von NH_3 auf Cyanätholin. — Krystalle. Schmelzp.: 190—200°. In Alkohol weit schwerer löslich als Amidocyanursäurediäthylester. Giebt mit $AgNO_3$ eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Polymere Cyansäureester $(CH_3.CNO)_x$. **Methylisocyanat** verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung in Krystalle, die bei 98° schmelzen (HOFMANN, *B.* 3, 765).

Aethylisocyanat wird von $P(C_2H_5)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur langsam polymerisirt, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100°. Das polymerisirte Produkt krystallisirt, schmilzt bei 95° und ist daher vielleicht identisch mit gewöhnlichem Cyanursäureäther.

Rhodanwasserstoff (Thiocyansäure) CN.SH. *Vorkommen.* Rhodanallyl findet sich, mit Glukose und Kaliumdisulfat verbunden, im Senfsamen. — Der Harn von Menschen, Pferden, Hunden, Rindern u. s. w. hält constant kleine Mengen Rhodanverbindungen. Die Bildung der Letzteren findet im Speichel statt (GSCHEIDLEN, *J.* 1877, 1001). — *Bildung.* Rhodanmetalle entstehen durch einfache Anlagerung von Schwefel an Cyanmetalle; Cyankalium nimmt sowohl beim Schmelzen, als auch in wässriger Lösung, direkt Schwefel auf und geht in Rhodankalium über. Blausäure verbindet sich mit Mehrfachschwefelammonium zu Rhodanammonium. $CNH + (NH_4)_2S_2 = CN(NH_4)S + (NH_4)HS$ (LIEBIG, *A.* 61, 126). Beim Ueberleiten von Cyan über erhitztes Mehrfachschwefelkalium entsteht Rhodankalium (WÖHLER, *P.* 3, 181). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak entsteht Rhodanammonium (ZEISE, *A.* 47, 36). $CS_2 + 4NH_3 = CNS.NH_4 + (NH_4)_2S$. (Daher das Rhodanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken.) — Beim Ueberleiten von CS_2 über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 92). $CS_2 + NaNH_2 = NH_2.CS.SNa = CN.SNa + H_2S$.

Die freie Rhodanwasserstoffsäure erhält man durch Zerlegen von Rhodanquecksilber mit Schwefelwasserstoffgas (WÖHLER, *Gilbert's Annalen* 69, 271 [1829]). Beim Arbeiten in größerem Maßstabe treten hierbei Explosionen ein (HERMES, *Z.* 1866. 417).

Die Säure bildet eine farblose Flüssigkeit, die im Kältegemisch krystallinisch erstarrt, aber schon bei Blutwärme schmilzt. Zersetzt sich rasch in Blausäure und Persulfocyanwasserstoff. Die wässrige Lösung der Säure (dargestellt durch Behandeln von in Wasser vertheiltem Rhodanquecksilber mit H_2S) ist viel beständiger; sie hält sich um so besser, je verdünnter sie ist. Eine Lösung mit 12,7% CNSH hat das spec. Gew. = 1,040 bei

: durchdringend nach Essigsäure und ist nicht giftig (HERMES). — Die freie sserstoffsäure erzeugt auf Papier einen rothen Fleck, der beim Stehen an der ıer beim Erwärmen, verschwindet. Eine verdünnte, wässrige Lösung der Säure inen Fleck, derselbe tritt nur auf, sobald das Wasser verdunstet ist (MIQUEL, 11, 346. Vgl. Rhodankalium). Beim Kochen der wässrigen Lösung entweicht ler Säure unzersetzt, während der Rest in CO_2, NH_3 und CS_2 zerfällt (VÖLCKEL, . $2CNSH + 2H_2O = CO_2 + CS_2 + 2NH_3$. Von H_2S wird die Säure in NH_3 erlegt (VÖLCKEL): $CNSH + H_2S = CS_2 + NH_3$. — Mit Zink und Salzsäure ent- thioformaldehyd $(CH_2S)_3$, NH_3, Methylamin und H_2S (HOFMANN, *B.* 1, 179). - $H_4 = CH_2S + NH_3$ und $II.CNSH + H_2 = CNH + H_2S$. — Beim Erwärmen (oder eines Alkalirhodanürs mit wasserhaltiger Schwefelsäure) tritt Spaltung nd Kohlenoxysulfid COS ein. — Organische Säuren zerfallen mit Rhodanwasser- S und Säurenitrile oder Säureamide: $CNHS + C_2H_3O(OH) = COS + C_2H_3O.NH_2$ $C_2H_3N + H_2O$. Diese Reaktion erfolgt schon beim Erwärmen von CNSK oder) mit den Säuren (KEKULÉ, *B.* 6, 113). Erwärmt man Rhodanammonium mit ıf höchstens 80°, so entsteht Acetylpersulfocyansäure $C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$; erst in emperatur erhält man Acetamid und COS (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 903). anhydrid verhält sich gegen Rhodanammonium wie Essigsäure.

:hodanmetalle sind gröſstentheils in Wasser löslich, die meisten lösen sich lkohol. Durch ihre Unlöslichkeit in Wasser sind ausgezeichnet: Rhodansilber, quecksilber. Die meisten Rhodanmetalle zerfallen beim Glühen in Stickstoff, , und Metallsulfid (WÖHLER). Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickeln sie ncarbonat (CLAUS, *J. pr.* 15, 410). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure ent- ıwefelsäure und Blausäure. Chlor, in die wässrige Lösung von Rhodankalium zeugt einen Niederschlag von Pseudoschwefelcyan. — Von H_2S werden Rhodan- r und -silber leicht und vollständig in Sulfide umgewandelt, ebenso Rhodanblei ;r (JAMISON, *A.* 58, 264; vgl. VÖLCKEL, *P.* 58, 135; 65, 312). Rhodanquecksilber ı HCl leicht zerlegt (WÖHLER), Rhodansilber wird aber von verdünnten Chlor- metallen gar nicht oder nur theilweise zerlegt (VOLHARD, *A.* 190, 24). Chlor- l, in ammoniakalischer Lösung, durch Rhodanammonium völlig in Rhodansilber (VOLHARD). — Die (in Waser löslichen) Rhodanmetalle werden leicht erkannt ıtrothen Färbung, welche sie mit Eisenoxydsalzen geben [Bildung von $Fe(CNS)_3$; ms: Rhodankalium].

ıtitative Bestimmung der (in Wasser löslichen) *Rhodanide.* Durch ıit Normalsilberlösung (wie bei der volumetrischen Bestimmung von Chlor) ', *A.* 190, 1). — Anwendung von Rhodanammonium in der Maſsanalyse: ; zur quantitativen Scheidung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe: ANN, *A.* 199, 1.

anmetalle: CLAUS, *Berz. Jahresb.* 19, 263; MEITZENDORFF, *Berz. Jahresb.* HERMES, *Z.* 1866, 417.

NS. *Bildung.* Aus CS_2 und NH_3; aus HCN und $(NH_4)_2S_x$ (s. S. 694). — *Dar-* Man lässt ein Gemisch von 3000 Thln. conc. Ammoniak, 3000 Thln. Alkohol und Thln. CS_2 1 oder mehrere Tage lang stehen, destillirt bis auf ¹/₃ ab und filtrirt die vordene, noch heiſse Flüssigkeit (CLAUS, *A.* 179, 112 und MILLON, *J.* 1860, 237; ;, *J.* 1861, 340). — Tafeln oder Blätter. Spec. Gew. = 1,3075 bei 13° (CLARKE, *J.* Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 159° (REYNOLDS, *Z.* 1869, 99). Geht bei chmelzen zum Theil in den isomeren Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ über. Höher erhitzt 200°) tritt Spaltung in Rhodanwasserstoffguanidin und H_2S [resp. CS_2 und $(NH_4)_2S$] ein. zen auf 230—260° entstehen Thioprussiamsäuren. Bei noch stärkerem Erhitzen bildet $C_6H_9N_{11}$, und dieses geht endlich in Mellon über. Mehrere Oxyde (HgO, ZnO, Ag_2O) leicht in Rhodanammonium, dabei Doppelrhodanide bildend (FLEISCHER, *A.* 179, 00 Thle. Wasser lösen bei 0° 122,1 Thl. und bei 20° 162,2 Thle. NH_4CNS. Beim ın 133 Thln. NH_4CNS mit 100 Thln. Wasser von 13,2° sinkt die Temperatur auf DORFF, *B.* 2, 69). Beim Lösen von 90 g $NH_4.CNS$ in 90 g Wasser von 17° sinkt die auf — 12° (CLOWES, *Z.* 1866, 190). — $HgCy_2.NH_4CyS$ (CLEVE, *Bl.* 23, 71). — Rhodan- ffäthylamin $NH_2(C_2H_5).CNSH$ und das Isoamylaminsalz $NH_2(C_5H_{11}).CNSH$ ch beim Erhitzen nicht in Thioharnstoffe um (CLERMONT, *B.* 10, 494).

anwasserstoff-Aethylendiamin $N_2H_4(C_2H_4).(CNSH)_2$. *Darstellung.* Aus amin und CNSH (HOFMANN, *B.* 5, 245). — Groſse durchsichtige Prismen. Schmelzp.: ıſserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zer- Schmelzen in Aethylenthioharnstoff und Rhodanammonium. $N_2H_4(C_2H_4).(CNSH)_2 =$ $H_4 + NH_4SCN$.

. Sehr zerflieſsliche Blätter (H.). — NaCNS. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. laugensalz mit 3,5 Thln. entwässertem Natriumhyposulfit (FROEHDE, *J.* 1863, 312).

$2(4KCy.FeCy_2) + 12Na_2S_2O_3 = 12NaCyS + 4K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + Na_2S + 2FeS$. Zerflief rhombische Tafeln (M.). — $HgCy_2.NaCyS + 2H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71).

KCNS. *Bildung.* Bei längerem Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit K_2S (od Potasche und Schwefel) geht fast alles Salz unter Fällung von FeS in KCNS über (Lö 1853, 407). — *Darstellung.* Man schmilzt 17 Thle. K_2CO_3 mit 3 Thln. Schwefel und dazu 46 Thle. geröstetes Blutlaugensalz. Man hält die Masse bei schwacher Glühhitze, bi Blutlaugensalz zerstört ist, und erhitzt nur zuletzt etwas stärker zur Zerstörung von K_2S_2O Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 neutralisirt, eingedamp durch Alkohol vom Kaliumsulfat befreit (HENNEBERG, *A.* 73, 229; LIEBIG, *A.* 50, 345; 51 — Man bereitet Cyankalium (durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit Potasch trägt (auf 2 Thle. KCy — 1 Thl.) Schwefel ein (BABCOCK, Z. 1866, 666). — Säulen oder Spec. Gew. = 1,886—1,906 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17). Schmelzp.: 161,2° (POHL, *J.* 185 Färbt sich, beim Schmelzen im Porzellantiegel, nach einiger Zeit braungrün, zuletzt ind wird aber nach dem Erkalten wieder weifs (NÖLLNER, *J.* 1856, 443; *A.* 108, 20). In alk Lösung wird Rhodankalium von $KMnO_4$ zu KCyO und K_2SO_4 oxydirt; in saurer Lösung die Oxydation bei der Bildung von KCy (resp. HCy) und K_2SO_4 stehen (PÉAN, *J.* 1858, Eine conc. Lösung von Rhodankalium färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure, oder besse von salpetriger Säure, intensiv blutroth. Die Färbung ist wenig beständig und versch beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser (BESNOU, *J.* 1852, 439 u. 440; DAVY, *J.* 1865 Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (H_2O_2, Cl...) (BESNOU). — PCl_5 wirkt auf bei gelindem Erwärmen nach der Gleichung: $KCyS + PCl_5 = CyCl + PSCl_3 + KCl$. Bei h Temperatur entstehen $PSCl_3$, Chlorschwefel, Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 und PCl_3 (H. SCHI 106, 116). — Das Rhodankalium eignet sich vortrefflich zur Bereitung von Kältegemischen. Mischen von 100 Thln. Wasser von 10,8° mit 150 Thln. KCNS sinkt die Temperatur auf — (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Durch Verdunsten der Lösung kann das Salz wieder gewonnen werd 100 Thle. Wasser von 0° lösen 177,2 Thle. und bei 20° 217,0 Thle. KCyS (RÜDORF $HgJ_2.KCyS + 2H_2O$ (PHILIPP, *Z.* 1867, 352). — $HgCy_2.KCyS$ (BÖCKMANN, *A.* 22, 153; C Hält $2H_2O$ (PHILIPP).

$Mg(CNS)_2 + 4H_2O$ (M.). — $2HgCy_2.Mg(CyS)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Wa (BÖCKMANN). — $Ca(CNS)_2 + 3H_2O$. Zerfliefslich (M.). — $2HgCy_2.Ca(CyS)_2 + 8H_2O$ (C Wasserfrei (BÖCKMANN). — $Sr(CNS)_2 + 3H_2O$ (M.). — $2HgCy_2.Sr(CyS)_2 + 4H_2O$ (Cl.). W frei (B.). — $Ba(CNS)_2 + 2H_2O$. Zerfliefslich (M.). — $2HgCy_2.Ba(CyS)_2 + 4H_2O$ (C Wasserfrei (BÖCKMANN). — $Zn(CNS)_2$. Nicht sehr löslich in Wasser und Alkohol (M $Zn(CNS)_2 + 2NH_3$ (M.; FLEISCHER, *A.* 179, 233). — $2HgCy_2.Zn(CyS)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE $2HgCy_2.Zn(CyS)_2 + 3NH_3$ (CLÈVE). — $Cd(CNS)_2$ (M.). — $2HgCy_2.Cd(CyS)_2 + 4H_2O$ (C

$Hg_2(CNS)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen eines grofsen Ueberschusses von verdün etwas saurem Quecksilberoxydulnitrat mit KCNS (CLAUS, *J. pr.* 15, 406; PHILIPP 1867, 553; vrgl. HERMES, *Z.* 1866, 418). — Weifser Niederschlag, unlöslich in W Quillt beim Erhitzen auf, aber weniger als das Rhodanid $Hg(CNS)_2$. Zerfällt, mit Alk gekocht, unter Abscheidung von Quecksilber (PH.). — $Hg(CNS)_2$. Wird durch Menge KCNS und $Hg(NO_3)_2$ als weifser Niederschlag erhalten (HERMES; PHILIPP). Löst sich in K und in $Hg(NO_3)_2$. Etwas löslich in siedendem Wasser und daraus in Blättern krystallisi Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich am Lichte. Leicht löslich in k Salzsäure, NH_4Cl. Das trockne Salz schwillt beim Erhitzen sehr stark an. („Pharaoschlan $2CNSH + Hg(CyS)_2$. Gelbe Nadeln (HERMES). — $C_2H_3O_2.Hg(CNS)$. Blättchen (BYK, *J. pr* 20, 332). — $2NH_4.CyS + Hg(CyS)_2$ (FLEISCHER, *A.* 179, 230); — 3(?) $NH_3.2Hg(CyS)_2$ + (FLEISCHER). — $KCyS.Hg(CyS)_2$ (CLAUS, *J. pr.* 15, 407; PHILIPP). — $Zn(CyS)_2.HgC$ (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — $(NH_2.Hg).CyS.HgO$ (CLAUS; PHILIPP, *Z.* 1867, 553 u. *A* 341; FLEISCHER, *A.* 179, 228). — $Yt(CyS)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198 $3HgCy_2.Yt(CyS)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — $Ce(CyS)_3 + 7H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 534 $3HgCy_2.Ce(CyS)_3 + 12H_2O$ (JOLIN). — $Er(CyS)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198 $3HgCy_2.2Er(CyS)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — Tl(CyS). Blättchen (KUHLMANN, *J.* 1 189) oder quadratische Krystalle (MILLER, *J.* 1865, 245). Wenig löslich in kaltem W unlöslich in Alkohol (HERMES, *J.* 1866, 296).

$Sn(CyS)_2$. Citronengelb, löslich in Wasser und Alkohol (CLASEN, *J.* 1865, 294). — La(Cy $7H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198); — $3HgCy_2.La(CyS)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE). — $Pb(CyS)_2$. Gelbe talle, unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (LIEBIG, *P.* 25, 546) (CyS)Pb(OH). Unlöslicher Niederschlag (LIEBIG, *P.* 15, 546). — $Bi(CyS)_3$ (MEITZENDORFF $Bi(CyS)_3.2Bi_2O_3 + 2H_2O$ (M.).

$Cr(CyS)_3$. Schwarzgrüne, amorphe Masse. Zerfliefslich (CLASEN, *Z.* 1866, 102). — 3H $Cr(CyS)_3$. *Darstellung.* Aus dem Blei- oder Silberdoppelrhodanid und H_2S (RÖSLER, *A* 195). Nur in wässriger Lösung bekannt; Letztere ist weinroth, stark sauer und zerfällt Verdunsten in HCyS und $Cr(CyS)_3$. Doppelrhodanide: RÖSLER. — $3(NH_4.CyS).Cr(CyS$ $4H_2O$. — $3NaCyS.Cr(CyS)_3 + 7H_2O$. Zerfliefsliche Blättchen. — $3KCyS.Cr(CyS)_3 + 4$

llung. Man kocht 2 Stunden lang eine Lösung von 6 Thln. KCyS und 5 Thln. aun und fällt die conc. Lösung mit Alkohol. Das Filtrat wird verdunstet und der d aus Alkohol umkrystallisirt. — Fast schwarze, quadratische Krystalle, im durchden Lichte rubinroth. Spec. Gew. = 1,7107 bei 16°, = 1,7051 bei 17,5° (CLARKE, , 43). 1 Thl. löst sich in 0,72 Thln. Wasser und in 0,94 Thln. Alkohol. Verdünnte uge scheidet erst beim Erwärmen Chromoxyd ab. NH_3 wirkt nur bei längerem Kochen d ein; kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium wirken überhaupt nicht ein. Ver-Salzsäure wirkt nur in der Hitze ein. — $3Ba(CyS)_2.2Cr(CyS)_3 + 16H_2O$. Tiefrubinrothe, iche Prismen. — $3Pb(CyS)_2.2Cr(CyS)_3 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$; — $Pb(CyS)_2.Cr(CyS)_3.2Pb(OH)_2$ H_2O.

romammonium-Rhodanüre (REINECKE, *A.* 126, 113). *Bildung.* Beim Zusammen-n von (5 Thln.) $NH_4.CNS$ mit (2 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ (MORLAND, *J.* 1860, 162) entsteht noniumsalz der Säure $N_2CrH_6(CyS)_4.H$. — $8NH_4CNS + Cr_2O_3 = 2N_2CrH_6(CyS)_4.NH_4 +$ $3H_2O$. — *Darstellung.* Man trägt in schmelzendes Rhodanammonium so lange $K_2Cr_2O_7$ die Masse fest geworden ist. Dann kocht man mit Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt t aus dem Filtrat durch Eintragen von festem Salmiak das Ammoniaksalz (R.). — Die ire erhält man aus dem Quecksilbersalz und H_2S. Sie ist amorph und löst sich mit tief 'arbe in Wasser. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt sich beim Kochen. Alkalien iren zersetzen die Säure und deren Salze. — $NH_4.(N_2.CrH_6(CyS)_4)$. Kleine, granatrothe n oder Rhombendodekaëder. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung zerfällt bei längerem Erwärmen in $NH_4.CyS$, $Cr(CyS)_3$ und etwas Chromoxyd. rwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgt Zerlegung nach der Gleichung: $.CrH_6[CyS]_4) + 4KOH = 4KCyS + 3NH_3 + Cr(OH)_3 + H_2O$. — $Na.(N_2.CrH_6(CyS)_4)$. — $r.H_6[CyS]_4)$ (bei 100°). — $Hg(N_2.CrH_6[CyS]_4)_2$. Rosenrother, flockiger Niederschlag. — $CrH_6[CyS]_4)_2$. Pulvriger, gelber Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3, Cr_2O_3 und Cu_2O.

$CyS)_3$. (Reaktion auf Molybdän) (BRAUN, *J.* 1863, 679; *Fr.* 6, 86). — $Di(CyS)_3 +$ (CLEVE, *Bl.* 21, 248). — $Mn(CyS)_2 + 3H_2O$ (MEITZENDORFF). — $Fe(CyS)_2 + 3H_2O$. schiefe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS, 49); — $Hg(CyS)_2.Fe(CyS)_2$ (CLEVE, *J.* 1864, 305). — $Fe(CyS)_3 + 3H_2O$. Schwarz-'ürfel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS). Die Lösung ist intensiv lutroth gefärbt. (Empfindlichste Reaktion auf Eisen.) Eine wässrige Lösung des Rhodanids wird durch viel Wasser entfärbt unter Abscheidung einer geringen Menge llöslichen, basischen Salzes. Phosphorsäure und Oxalsäure heben ebenfalls die Färbung enrhodanids auf (CLAUS). Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Milchsäure, entwar auch die Lösungen des Eisenrhodanids, aber durch Zusatz von genügend Salzsäure selbe wiederhergestellt. — Aus einer mit überschüssigem Rhodanammonium versetzten dlösung wird durch Soda alles Eisen gefällt. (Unterschied und quantitative Trennung ns von Nickel und Kobalt) (ZIMMERMANN, *A.* 199, 11).

$CyS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (M.). Dunkelviolette Prismen (CLAUS, *A.* 99, 54). — Beim Versetzen obaltlösung mit alkoholischem Rhodanammonium tritt eine intensive blaue Färbung lche ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. (Quantitative Bestimmung des durch Spektralanalyse) (WOLFF, *Fr.* 18, 38). — Nachweis von Kobalt, bei rart von Eisen und Nickel. Man fällt die Lösung der 3 Metalle mit überm Rhodanammonium und Soda. Das Filtrat schüttelt man mit einer Mischung gleicher Fuselöl und Aether. Bei Gegenwart von Kobalt zeigt die ätherische Lösung den ristischen Absorptionsstreifen zwischen C und D. (Höchst empfindliche Reaktion auf (VOGEL, *B.* 12, 2314). — $Hg(CyS)_2.Co(CyS)_2$ (CLEVE, *J.* 1864, 304). — $Ni(CyS)_2 +$ (M.); — $Ni(CyS)_2 + 4NH_3$ (M.); — $Hg(CyS)_2.Ni(CyS)_2 + 2H_2O$ (CLEVE).

itinrhodanide (BUCKTON, *A.* 92, 280). Die Platindoppelrhodanide sind gelb bis roth. l leicht entzündlich und entwickeln, bei gelindem Erwärmen, einen eigenthümlichen a) Platinrhodanür $Pt(CyS)_2$. Beim Lösen gleicher Theile Rhodankalium und latinchlorür in möglichst wenig Wasser scheidet sich das Doppelsalz $2KCyS.Pt(CyS)_2$ man aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet rothe, mikroskopische sechsseitige Prismen. löst sich in $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser von 15,5°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. — it Silberlösung einen blassgelben Niederschlag $2AgCyS.Pt(CyS)_2$. — Aus dem entsprechenden alz kann durch H_2SO_4 die freie Säure $2HCyS.Pt(CyS)_2$ abgeschieden werden. Dieselbe sich in wässriger Lösung selbst beim Abdampfen im Vacuum. — $Pt(CyS)_2.2NH_3$. r. Beim Versetzen einer Lösung von $2KCyS.Pt(CyS)_2$ oder $2KCyS.Pt(CyS)_4$ mit as $2NH_3.PtCl_2$ und KCyS. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 100—110° zu einer lben Flüssigkeit. Wird nicht durch verdünnte Säuren zersetzt. — $2Pt(CyS)_2.4NH_3 =$ $(CyS)_2 + Pt(CyS)_2$. *Bildung.* Aus $4NH_3.PtCl_2$ und $2KCyS.Pt(CyS)_2$. — Fleischfarbener hlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. — b) Platinrhodanid . Die freie Säure $2HCyS.Pt(CyS)_4$ erhält man aus dem Bleisalze mit H_2S. Sie ist

eine starke Säure. Ihre wässrige Lösung ist roth und zersetzt sich beim Verdunsten. — — $2NH_4CyS.Pt(CyS)_4$. Carmoisinrothe, hexagonale Tafeln. — $2KCyS.Pt(CyS)_4$. *Darstellung.* In eine warme Lösung von 5 Thln. KCyS trägt man 4 Thle. $2KCl.PtCl_4$ ein und filtrirt die heiſse Lösung. Das ausgeschiedene Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Carminrothe, sechsseitige Blätter, Abschnitte eines regulären Oktaëders (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 445). Spec. Gew. = 2,342 bei 18°; 2,370 bei 19° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Löslich in 12 Thln. Wasser von 60° und noch leichter löslich in Alkohol. Das trockne Salz entzündet sich bei mäſsigem Erwärmen. Explodirt sehr heftig beim Reiben mit $KClO_3$. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Zink: Platinschwarz, HCyS, K_2SO_4 und freie Schwefelsäure. — Verhalten gegen rauchende Salpetersäure: CLAUS, *A.* 99, 56. — Durch Digeriren einer 10procentigen Lösung von KCyS mit wenig Platinchloridlösung erhielt WYRUBOW (*A. ch.* [5] 11, 417) ein Salz, $2KCyS.Pt(CyS)_4$ + $2H_2O$, das sich beim Erkalten in kleinen, hellcarmoisinrothen, monoklinen Krystallen ausschied. Das Salz verwittert leicht und wird dann ziegelroth. — $Hg_2(CyS)_2.Pt(CyS)_4$. Tief orangefarbener Niederschlag, wird beim Kochen mit Wasser blaſs primelgelb. — $Pb(CyS)_2.Pt(CyS)_4$. Goldfarbige, hexagonale Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich; — $Pb(CyS)_2.Pt(CyS)_4.PbO$. Rother Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Fe(CyS)_2.Pt(CyS)_4$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $2AgCyS.Pt(CyS)_4$. Orangegelber Niederschlag.

Palladiumdoppelrhodanide: CROFT (*Z.* 1867, 671). — $3NH_3.Pd(CyS)_2$. Rothbraune Nadeln.

Kupferrhodanide. 1. Rhodanür. $Cu_2(CyS)_2$. *Darstellung.* Man fällt eine mit SO_2 (oder mit $FeSO_4$) versetzte Kupfervitriollösung mit KCyS. — Weiſses Pulver. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in NH_3. (Trennung des Kupfers von Zn, Fe ...) Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CS_2, Cu_2S_2 und Mellon und dann in Schwefel und Mellonkupfer (LIEBIG, *A.* 50, 347). — 2. Rhodanid. $Cu(CyS)_2$. Schwarzer krystallinischer Niederschlag (CLAUS; MEITZENDORFF). Lässt sich rein erhalten, wenn man eine mäſsig concentrirte, luftfreie, mit wenig überschüssiger H_2SO_4 versetzte Rhodankaliumlösung mit conc. Kupfervitriollösung mischt (HULL, *A.* 76, 94). — Zersetzt sich bei längerem Stehen mit kaltem Wasser, sogleich beim Erhitzen mit Wasser, dabei zum Theil in Rhodanür übergehend. $6Cu(CNS)_2$ + $4H_2O = 3Cu_2(CNS)_2 + 5CNSH + CNH + H_2SO_4$. — $Cu(CyS)_2.2NH_3$. Kleine blaue Nadeln (M.). — $Cu(CyS)_2.Cu_2(CyS)_2$. *Darstellung.* Man löst Kupferrhodanid $Cu(CyS)_2$ in einer erwärmten, alkoholischen Rhodankaliumlösung und verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme (HULL). — Oppermentgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und KCyS. Wird von Salzsäure nicht verändert. — Rhodansilber AgCyS. Weiſser, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in NH_3. — $AgCyS.NH_3$. Glänzende Blättchen (GINTL, *J.* 1869, 316; GÖSSMANN, *A.* 100, 76). Verliert an der Luft und beim Behandeln mit Wasser alles Ammoniak. — $NH_4.CyS + AgCyS$ (FLEISCHER, *A.* 179, 232). — KCyS.AgCyS. Glänzende Rhombenoktaëder. Wird von Wasser völlig zersetzt in niederfallendes AgCyS und in KCyS. — $3AgCyS.Cr(CyS)_3$ (ROESLER, *A.* 141, 192).

Rhodangold (CLÈVE, *Z.* 1865, 412). a) Goldrhodanür. $AuCyS.NH_3$. *Bildung.* Beim Fällen des Kaliumdoppelsalzes mit NH_3. — Farblose, mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, wird von heiſsem zersetzt. Löslich in NH_3. — KCyS.AuCyS. *Darstellung.* Man setzt zu einer 80° warmen Rhodankaliumlösung so lange $AuCl_3$, als sich der entstehende Niederschlag löst. — Strohgelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt über 100°.

b) Goldrhodanid. $KCyS.Au(CyS)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer überschüssigen, kalten Rhodankaliumlösung mit neutralem Goldchlorid. — Orangerothe Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kaltem Wasser unter Zersetzung. — SKEY (*J.* 1874, 300) hat Doppelrhodanide von Fe-Hg, Fe-Au, Hg-Co, Hg-Mo, Pt-NH_4 und Pt-K beschrieben aber nicht analysirt.

Rhodanäther. CN.SR. Man erhält die Rhodanäther durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, beim Digeriren von KCyS mit Alkyljodiden oder -bromiden und bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Bleimercaptide. Die Rhodanäther sind riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, wenig oder gar nicht in Wasser löslich. Ihr Verhalten gegen Reagenzien ist eingehend von HOFMANN (*B.* 1, 177) untersucht worden und ergiebt sich daraus sehr klar nicht nur die Constitution der Rhodanäther, sondern auch ihre Isomerie mit den Senfölen.

1) Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure) werden die Rhodanäther in Sulfonsäuren übergeführt. $CH_3.S(CN) + O_2 + H_2O = CH_3.SO_3H + CNH$.

2) Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) spaltet die Rhodanäther in Mercaptane und Blausäure. $C_2H_5.SCN + H_2 = C_2H_5.SH + CNH$. Die Blausäure wird durch Wasserstoff weiter zu Methylamin reducirt. Nebenbei vollzieht sich eine andere Reaktion: $2C_2H_5.SCN + 16H = (C_2H_5)_2S + 2NH_3 + 2CH_4 + H_2S$.

3) Bei Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr entstehen CO_2, NH_3 und Sulfide, deutbar als Spaltungsprodukte von Cyansäure und Mercaptan. $C_2H_5.S.CN + H_2O = C_2H_5.SH +$ CNOH.

Schwefelsäure wirkt heftig auf Rhodanäther ein und erzeugt CO_2, NH_3 und ureäther. $2C_2H_5.SCN + 3H_2O = CO_2 + 2NH_3 + CO(SC_2H_5)_2$.
Erwärmen mit alkoholischem Schwefelkalium wird Rhodankalium gebildet Alkylsulfide oder Alkyldisulfide.
sches Natrium bewirkt glatte Spaltung: $2C_2H_5SCN + 2Na = (C_2H_5)_2S +$

odanäther absorbiren bei 100° leicht H_2S und bilden Thiocarbaminsäureäther $I_2S = NH_2.CS.SC_2H_5$.
binden sich nicht direkt mit Triäthylphosphin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 53).
odanäther absorbiren bei 0° Brom- und Jodwasserstoffgas und bilden krystal-nsprodukte, welche aber von Wasser momentan in ihre Bestandtheile ge-n (HENRY, *J.* 1868, 652).

odanid $CH_3S.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Schwefelmethyl mit 100° (CAHOURS, *J.* 1875, 257). $2(CH_3)_2S + CNBr = CH_3.SCN + (CH_3)_3$ *ellung.* Man destillirt die concentrirten, wässrigen Lösungen von gleichen Theilen hylschwefelsaurem Calcium (CAHOURS, *A.* 61, 95). — Lauchartig riechende iedep.: 132,9° bei 757,2 mm; spec. Gew. = 1,0879 (bei 0°) (PIERRE, *J.* 1851, im Behandeln mit Salpetersäure Methylsulfonsäure $CH_3.SO_3H$ (MUSPRATT, Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen NH_3, $(CH_3)_2S_2$, KCy, alkoholischem Schwefelkalium werden KCyS und $(CH_3)_2S_2$ gebildet. — beim Erhitzen auf 180—185° theilweise in Methylsenföl, theilweise in Thio-thyläther $(CH_3SCN)_3$ um (HOFMANN, *B.* 13, 1350). — Von trocknem Chlor iethyl, namentlich an der Sonne, zerlegt in Cyanurchlorid Cy_3Cl_3, Perchlor-$CCl_3)_2S$ und CCl_4 (RICHE, *A.* 92, 357). — Beim Erhitzen mit Jodmethyl Trimethylsulfinjodür $(CH_3)_3SJ$ gebildet (CAHOURS, *J.* 1875, 257).

odanid $C_2H_5.SCN$. *Bildung.* Entsteht nicht aus Quecksilbermercaptid bei dieser Reaktion entsteht nur Aethyldisulfid (HENRY, *B.* 2, 636). $(C_2H_5S)_2Hg$ $H_5)_2S_2 + HgJ_2 + Cy_2$. — *Darstellung.* Wie der Methyläther (CAHOURS, *A.* 61, .: 141—142° (MEYER, *A.* 171, 47); 146° (cor.); spec. Gew. = 1,0330 bei 0°; ; 0,8698 bei 146° (BUFF, *B.* 1, 206). Unlöslich in Wasser; in jedem Ver-bar mit Alkohol oder Aether. Wird von Salpetersäure oder dem Gemenge $KClO_3$ zu Aethylsulfonsäure oxydirt (MUSPRATT, *A.* 65, 252). — Wird von in Cyannatrium und Aethyldisulfid übergeführt (HOFMANN, *B.* 1, 184). $2Na = 2CNNa + (C_2H_5)_2S_2$. — Beim Erhitzen mit wässrigem Kali, im Rohr ehen Aethyldisulfid, KCy, und KCyO (BRÜNING, *A.* 104, 198). $2C_2H_5SCN +$ $I_5)_2S_2 + KCy + KCyO + H_2O$. Mit alkoholischem Kali erhält man Aethyl-NH_3, aber kein Rhodankalium (LÖWIG, *P.* 67, 101). Setzt sich beim Dige-holischem Schwefelkalium um in Rhodankalium und Schwefeläthyl (LÖWIG). $K_2S = (C_2H_5)_2S + 2KCNS$. — Beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammo-werden Aethyldisulfid, $CN.NH_2$, Harnstoff, Oxalsäure und schwarze Produkte (ER, *J.* 1858, 401; JEANJEAN, *J.* 1862, 364). — Verbindet sich mit trocknem rstoff zu Thiocarbaminsäureäther (JEANJEAN, *J.* 1866, 501). Die Ver-gt sehr leicht bei 100° (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 29). — Beim Er-äthylphosphin auf 100° wird viel des Sulfides $P(C_2H_5)_3S$ gebildet und da-ylphosphoniumsalz und stickstoffhaltige Körper (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 53). -- mit Jodmethyl auf 105° entstehen Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$ und andere , *A. Spl.* 4, 107).

ungen mit Haloïdsäuren (HENRY, *J.* 1868, 652). $C_2H_5SCN.2HBr$. — (?) (vrgl. GLUTZ, *A.* 153, 312). Behandelt man Rhodanäthyl mit Jodphosphor) bilden sich Mercaptan, CO_2, NH_3, Dithiokohlensäureäther $CO(SC_2H_5)_2$ und e, in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Verbindung C_2H_5SH.).

ylrhodanid $C_3H_4ClNS = CH_2Cl.CH_2.SCN$. *Darstellung.* Beim Kochen) Aethylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2Br$ mit (66 Thln.) KCNS und (250 g) 8°/₀) (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 352). — Unangenehm riechendes Oel. Schwerer l darin unlöslich. Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 202—203°. Zersetzt sich d von rauchender Salpetersäure zu Chloräthylsulfonsäure $CH_2Cl.CH_2(SO_3H)$

ropylrhodanid $C_3H_7.SCN$. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: , *Z.* 1870, 576).

lrhodanid $C_3H_7.SCN$. Siedep.: 149—151°; spec. Gew. = 0,963 bei 20° 496). Siedep.: 152—153° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,989 bei 0°; = 0,974 ICH, *A.* 178, 83).

Isoamylrhodanid $C_5H_{11}.SCN$. Siedep.: 197° (MEDLOCK, *A.* 69, 222); spec. Gew. = 0,905 bei 20° (HENRY, *J.* 1847/48, 700). — $C_5H_{11}.S.CN.2HBr$ (L. HENRY, *J.* 1868, 652).

Hexylrhodanid $C_6H_{13}.SCN$. 1) Aus KCyS und Hexylchlorid (aus Petroleumhexan). Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 0,922 bei 12° (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863. 526). — 2) Sekundärhexylrhodanid. Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206—207,5° (UPPENKAMP, *B.* 8, 55).

Sekundäroktylrhodanid $C_8H_{17}.SCN$. *Bildung.* Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und KCNS. — Siedep.; 142° (JAHN, *B.* 8, 805).

Allylrhodanid $C_3H_5.SCN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bleiallylmercaptid $(C_3H_5.S)_2Pb$ mit einer ätherischen Chlorcyanlösung (BILLETER, *B.* 8, 464). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von (1 Thl.) Rhodanammonium in (2,5—3 Thln.) Alkohol (von 80—90%) mit Bromallyl, lässt in der Kälte (bei 0°) stehen und fällt mit Wasser (GERLICH, *A.* 178, 85). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; 1,056 bei 15° (G.). Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Kochen, in das isomere Allylsenföl über. — Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCyS und Allylmercaptan $C_3H_5.SH$; mit Natriumamalgam entstehen Na_2S und Isocyanallyl $C_3H_5.NC$ (B.). — Wird von Zink und Salzsäure, in der Kälte, in Allylmercaptan und Blausäure gespalten; giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Rhodankalium; verbindet sich nicht mit NH_3 (G.).

Allyltrirhodanid $C_3H_5(CNS)_3$. *Darstellung.* Aus Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 2, 637). — Kleine Nadeln. Geruchlos. Schmelzp.: 126°. Verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Löslich in 400 Thln. starken Alkohols bei 15°.

Propargylrhodanid $C_3H_3.SCy$. *Bildung.* Aus Propargylbromid und KCyS (HENRY, *B.* 6, 729). — Senfölartig riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich total beim Destilliren.

Methylenrhodanid $CH_2(SCN)_2$. *Darstellung.* Aus CH_2J_2 und alkoholischem Rhodankalium (LERMONTOW, *B.* 7, 1282). — Prismen, Nadeln oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 102°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$ oxydirt.

Aethylenrhodanid $C_2H_4(SCN)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem Rhodankalium (SONNENSCHEIN, *J.* 1855, 609; BUFF, *A.* 100, 229). Zur Darstellung ist es viel vortheilhafter Aethylenbromid zu benutzen (GLUTZ, *A.* 153, 313). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90°. Der Dampf reizt zu Thränen und bewirkt heftiges Niesen. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird von Salpetersäure zu Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)$ oxydirt. — Beim Behandeln mit HJ oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Rhodanäthylsulfinsalze; mit Natriumdisulfit entstehen 2 Säuren $CNH_7S_3O_{10}$ und $C_4H_{14}S_9O_{12}$ (GLUTZ). — Triäthylphosphin wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4(CyS)_2 + 4P(C_2H_5)_3 = 2P(C_2H_5)_3S + C_2H_4.[P.(C_2H_5)_3]_2.Cy_2$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 55).

Rhodanäthylsulfinsalze $C_3H_6NS_2R = CyS.CH_2.CH_2.SH_2R$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rhodanäthylen mit HJ oder mit Sn und HCl (GLUTZ, *A.* 153, 313). $C_2H_4(SCN)_2 + H_2 + HCl = C_3H_6NS_2.Cl + HCN$. Die freie Base existirt nicht. Behandelt man das Chlorid oder Jodid mit Silberoxyd, so nimmt die Lösung eine saure Reaktion an.

Chlorid $C_3H_6NS_2.Cl$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Rhodanäthylen mit conc. Salzsäure. Für die Darstellung des Chlorids ist es besser, Rhodanäthylen mit Zinn und conc. Salzsäure 1 Stunde lang zu kochen, wo beim Erkalten das Zinnchlorürdoppelsalz auskrystallisirt. Das freie Chlorid krystallisirt aus Alkohol in feinen Schüppchen. — $2C_3H_6NS_2.Cl + SnCl_2$. Dünne Prismen. Schwer löslich. — $C_3H_6NS_2J$. Zollange, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb 100° unter Zersetzung. Verbindet sich mit NH_3 zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, aus welcher Säuren wieder das Jodid $C_3H_6NS_2.J$ abscheiden. — $C_3H_6NS_2.NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $C_3H_6NS_2.SCy$. Schwer lösliche, dünne Lamellen.

Säuren $CH_7S_3NO_{10}$(?) und $C_4H_{14}S_9O_{12}$(?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Rhodanäthylen mit einer sehr conc. Lösung von Natriumdisulfit tritt eine lebhafte Reaktion ein und es scheidet sich beim Erkalten das Salz $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ ab. Aus dem Filtrat fällt man durch Alkohol den Rest des Salzes $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ und concentrirt dann die abgegossene Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Das jetzt ausgeschiedene Salz $C_4H_{10}S_9O_{12}.Na_4$ wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (GLUTZ, *A.* 153, 321).

$Na_3.CH_4NS_3O_{10} = Na_3.CH_2NS_3O_9 + H_2O = NH_2.C(SO_3Na)_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich im trocknen Zustande über 140°. Die wässrige Lösung zerfällt bei anhaltendem Kochen unter Bildung von Na_2SO_4

oncentr. Salzsäure entwickelt daraus erst bei 100° schweflige Säure. — $(CH_4NS_3O_{10})_2Ba_3$. rystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Kommt der Säure die Formel $CH_5NS_3O_9$ zu, so erklärt sich ihre Bildung: $CH_2(SCN).H_2(SCN) + 3HSO_3K = CH_3.CH_2(SCN) + NH_2.C(SO_3K)_3 + S$.

$Na_4.C_4H_{10}S_9O_{12}$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Fängt bei 90° an sich zu zersetzen. iebt mit Baryt-, Blei- und Kalklösungen keinen Niederschlag: mit $AgNO_3$ entsteht ein weißer, eckiger Niederschlag. — [Vielleicht entspricht das Salz der Formel $Na_2.C_2H_4S_4O_6$, und dann rklärt sich seine Bildung aus der Gleichung: $C_2H_4(CNS) + 2NaHSO_3 = C_2H_4(S.SO_3Na)_2 + 2HCN$].

Thiocarbimidäther, Senföle R.NCS. Eine mit Rhodanwasserstoff CN.SH isomere äure HN.CS ist nicht bekannt. Ebenso wenig kennt man den Rhodaniden isomere alze MeN.CS. Dafür existirt aber eine Reihe von geschwefelten Aethern (Senföle), welche ich zu den Rhodanäthern ebenso verhalten, wie die Carbimidäther (von WURTZ) R.NCO u den Cyansäureäthern (von CLOËZ) CN.OR. Die Senföle bilden sich bei der Einirkung von Thiocarbonylchlorid $CS.Cl_2$ auf primäre Amine (RATHKE, *A.* 167, 218) oder on monoalkylirten Thiocarbaminsäuren NH(R).CS.SH, und zwar durch Behandeln der alze dieser Säuren mit Jod oder durch Destillation der Quecksilbersalze (HOFMANN, *B.* , 171; 2, 452). Alkylirte Thiocarbaminsäuresalze der Alkylamine erhält man leicht durch usammenbringen von primären Alkoholbasen mit CS_2 und Alkohol (HOFMANN) oder esser mit wasserfreiem, im Kältegemisch befindlichem Aether (RUDNEW, *Z.* 10, 188). $C_2H_5.NH_2 + CS_2 = NH(C_2H_5).CS.S.N(C_2H_5)H_3$. Versetzt man die Lösung eines solchen alzes mit Sublimat, so fällt das entsprechende Quecksilbersalz nieder:

$2NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + HgCl_2 = 2N(C_2H_5)H_3Cl + [NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg$. Das Quecksilbersalz zerfällt bei der Destillation oder auch beim Kochen mit Wasser in ein Senföl, H_2S und HgS. $[NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg = 2C_2H_5.NCS + HgS + H_2S$. Für die Darstellung von Senfölen ist es nicht nöthig, das Quecksilbersalz rein darzustellen. Man behandelt die primäre Alkoholbase mit Alkohol und CS_2, verdunstet zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Sublimat. Man wendet genau 1 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Mol. der Base an. Die Hälfte der Letzteren bleibt dann im Rückstande. Ueberschüssiger Sublimat zerstört viel Senföl (HOFMANN, *B.* 7, 511). (Da nur primäre Alkoholbasen in Thiocarbaminsäuresalze und Senföle umgewandelt werden können, so giebt die Senfölbildung eine sehr empfindliche Reaktion ab, um die Gegenwart von primären Basen nachzuweisen) (HOFMANN, *B.* 8, 106). — Eine zweite und bequemere Darstellungsweise der Senföle besteht im Versetzen einer alkoholischen Lösung von alkylirten Thiocarbaminsäuresalzen der Alkylamine mit Jod (HOFMANN). $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = C_2H_5N.CS + N(C_2H_5)H_3.HJ + HJ + S$.

Die Ausbeute an Senföl entspricht aber durchaus nicht dieser Gleichung, weil der frei werdende Jodwasserstoff sekundäre Reaktionen veranlasst: $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 2HJ = CS_2 + 2N(C_2H_5)H_3.HJ$. Auch das Jod bewirkt Nebenreaktionen: $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = 2HJ + CS(NH.C_2H_5)_2$ (Diäthylthioharnstoff) $+ S$. Die Totalausbeute an Senföl entspricht ziemlich genau der Gleichung: $5NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 6J = 2C_2H_5.NCS + 2CS_2 + 6N(C_2H_5)H_3.HJ + CS(NH.C_2H_5)_2 + 3S$ (RUDNEW, *Z.* 10, 189). — Rhodanmethyl wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 180—185° theilweise in Methylsenföl um (HOFMANN, *B.* 13, 1350). — Die Senföle sind stechend riechende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche auf der Haut Blasen ziehen. Ihre Isomerie mit den Rhodanäthern (s. S. 698) ergiebt sich aus folgenden Reaktionen (HOFMANN, *B.* 1, 176):

1) Durch Oxydationsmittel (HNO_3) wird aller Schwefel als Schwefelsäure ausgeschieden, während das Alkoholradikal als Alkylamin austritt. $C_2H_5.NCS + O_3 + 2H_2O = H_2SO_4 + CO_2 + C_2H_5.NH_2$.

2) Nascirender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) bewirkt Spaltung in Alkylamin und Thioformaldehyd. $C_2H_5.NCS + H_4 = C_2H_5.NH_2 + CH_2S$. Zugleich erfolgt aber eine Nebenreaktion: $C_2H_5.NCS + 6H = C_2H_5.N(CH_3)H + H_2S$.

3) Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 100° werden H_2S, CO_2 und Alkylamin gebildet. $C_2H_5.NCS + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2 + H_2S$.

4) Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein und bewirkt Spaltung in Alkylamin und Kohlenoxysulfid. $C_2H_5.NCS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS$.

5) Die Senföle verbinden sich direkt mit Alkoholen (beim Erhitzen im Rohr auf 100°) zu alkylirten Thiocarbaminsäureäthern (HOFMANN, *B.* 2, 117). $C_2H_5.NCS + C_2H_5.OH = N(C_2H_5)H.CS.OC_2H_5$. —

6) Mit Mercaptanen entstehen unter denselben Umständen die analogen, völlig geschwefelten Carbaminsäureäther. $C_2H_5.NCS + C_2H_5.SH = N(C_2H_5)H.CS.SC_2H_5$.

7) Die Senföle verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff.

8) Die Senföle verbinden sich sehr leicht mit Ammoniak, Alkoholbasen, Triäthyl-

phosphin u. s. w. zu substituirten Thioharnstoffen. $C_2H_5.NCS + NH_3 = N(C_2H_5)H.C$
— $C_2H_5NCS + N(C_2H_5)H_2 = CS(N.C_2H_5.H)_2 \ldots$.

9) Die Senföle scheinen sich direkt mit Alkalidisulfiten zu verbinden. C_3I
$+ HKSO_3 = N(C_3H_5)H.CS.SO_3K$.

Methylsenföl $CH_3.NCS$. Stechend nach Meerrettig riechende Krystalle. Sch
34°. Siedep.: 119° (HOFMANN, *B.* 1, 172).

Aethylsenföl $C_2H_5.NCS$. Flüssig. Siedep.: 134°. Riecht stechend, zu
reizend. Erzeugt auf der Haut einen brennenden Schmerz (HOFMANN, *B.* 1, 26).
Gew. = 1,0192 bei 0°, = 0,9972 bei 22°, = 0,8763 bei 133,2° (BUFF, *B.* 1, 206).

Aethylsenföloxyd $C_6H_{10}N_2S_2O = \frac{N(C_2H_5).CS}{N(C_2H_5).CS}\!>\!O$ (?). *Bildung.* Aethyls
absolutem Aether gelöst, absorbirt Chlorgas und scheidet ein wenig beständige
$C_6H_{10}N_2S_2Cl_2$ (?) ab. Natronlauge entzieht dem Pulver alles Chlor und hinterl
Oxyd (SELL, *B.* 6, 323). — Centimeterlauge, sechsseitige Tafeln und Säulen (aus A
Schmelzp.: 42°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht in Alkohol.
aus Schwefelammonium sofort Schwefel aus, erzeugt dabei aber keinen Aethylhar

Aethylsenföl und Aldehydammoniak $C_{14}H_{31}N_5S_2O_2$. *Bildung.* Beim Er
von (1 Mol.) Aethylsenföl mit (2 Mol.) Aldehydammoniak und Alkohol auf 100° (R.
B. 9, 573). $2C_2H_5NCS + 4C_2H_4O.NH_3 = C_{14}H_{31}N_5S_2O_2 + NH_3 + 2H_2O$. — Silbergl
Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCS_2$ und in
Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder verdünnten Säuren unter
von Aldehyd, NH_3, Aethylamin u. s. w.

Normalbutylsenföl $C_4H_9.NCS$. Flüssig. Siedep.: 167° (HOFMANN, *B.* 7,

Isobutylsenföl $C_4H_9.NCS$. Flüssig. Siedep.: 162°; spec. Gew. = 0,9638

Sekundärbutylsenföl $(C_2H_5.CH_3).CH.NCS$. *Vorkommen.* Im ätherischen
Krautes von Cochlearia officinalis (Löffelkraut) (HOFMANN, *B.* 2, 102). — *Dars*
Aus dem Butylamin $C_4H_9.NH_2$ des sekundären Butylalkohols (HOFMANN, *B.* 7, 512). —
Siedep.: 159,5°; spec. Gew. = 0,944 bei 12°.

Tertiärbutylsenföl $(CH_3)_3.C.N.CS$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt d
+ 10,5°. Siedep.: 140° bei 770,3 mm. Spec. Gew. = 0,9187 bei 15°, = 0,9003
Riecht angenehm aromatisch (RUDNEW, *Ж.* 11, 179).

Isoamylsenföl $C_5H_{11}.NCS$. Flüssig. Siedep.: 183—184° (HOFMANN, *B.* 1
Spec. Gew. = 0,9575 bei 0°, = 0,9419 bei 17°, = 0,7875 bei 182° (BUFF, *B.* 1,

Tertiäramylsenföl $(CH_3)_2.C(C_2H_5).NCS$. Flüssig. Siedep.: 166° bei 770 mm.
aromatisch (RUDNEW, *Ж.* 11, 180).

Sekundärhexylsenföl $C_6H_{13}.NCS$. *Darstellung.* Aus secundärem Hexyljod
Mannit) (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). — Flüssig. Siedep.: 197—198°. Spec. Gew. = 0,9

Sekundäroktylsenföl $C_8H_{17}.NCS$. *Darstellung.* Aus secundärem Octyljodi
Ricinusöl) (JAHN, *B.* 8, 804). — Flüssig. Siedep.: 234°.

Allylsenföl $C_3H_5.NCS$. *Vorkommen.* Als Glukosid (myronsaures Kaliu
Samen des schwarzen Senfes (Sinapis nigra), im Sareptasenf (Sinapis juncea, M
(südliches Russland). — *Bildung.* Rührt man Senfsamen mit Wasser an, so lö
myronsaures Kalium auf, und dieses wird durch einen stickstoffhaltigen Bestandth
Senfsamens (Myrosin) in Gährung versetzt (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 257). $C_{10}H_{14}NS$
$= C_3H_5.NCS + C_6H_{12}O_6$ (Glukose) + $KH.SO_4$. (Der schwarze Senfsamen enthä
wenig Myrosin, deshalb setzt man, um die Gährung vollständig zu machen,
Senfsamen hinzu). Lässt man die Gährung bei 0° vor sich gehen, so bildet sich
Senföl etwas von dem isomeren Rhodanallyl (E. SCHMIDT, *B.* 10, 187). — Bei
handeln von Schwefelallyl (Knoblauchöl) mit Rhodankalium (WERTHEIM, *A.* 55.
Bei der Destillation von Jodallyl mit Rhodankalium (ZININ, *A.* 95, 128; BERTH
LUCA, *A.* 97, 126), insofern zunächst Rhodanallyl entsteht und dieses sich b
Destillation in Allylsenföl umsetzt (BILLETER, *B.* 8, 464; GERLICH, *A.* 178. S
Darstellung. Man weicht den durch Pressen von fettem Oel befreiten Samen des sch
Senfes mit 3—6 Thln. Wasser ein, giebt den wässrigen Auszug von weissem Senfsamen
lässt 24 Stunden stehen und destillirt das Senföl ab. Ausbeute von 100 Thln. Senfsamen
0,7 Thle.

Flüssig. Siedep.: 150,7° (cor.); spec. Gew. = 1,0282 bei 0°, = 1,0173 bei
(KOPP, *A.* 98, 375). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und
Bleibt Senföl längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verliert es Schwefel und g
Cyanallyl über. — Setzt sich beim Erhitzen mit Schwefelkalium im Rohr um in Rl
kalium und Knoblauchöl (Schwefelallyl) (WERTHEIM). — Zerfällt mit Zink und Sal
in Allylamin, H_2S und CO_2 (OESER, *A.* 134, 8). — Beim Erhitzen mit Kupfer oder

af 100—140° entsteht Isocyanallyl $C_3H_5.NC$ (?) (BULK, A. 139, 63). — Verbindet sich mit gasförmigem Bromwasserstoff und HJ, aber nicht mit HCl (HENRY, Bl. 7, 87). — Senföl verbindet sich direkt mit Aminen, Alkohol, KHS, $KHSO_3$. — Senföl und Zinkäthyl: GRABOWSKI, A. 138, 173.

Senfölsilbersulfat $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von myronsaurem Kalium mit Silbernitrat. $KC_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + HNO_3 + KNO_3$ (WILL, KÖRNER, A. 125, 267). — Weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Schwärzt sich am Lichte. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ag_2S, Ag_2SO_4, Senföl und Allylcyanid (?). Durch HCl wird AgCl gefällt, aber kein freies Senföl abgeschieden. Mit H_2S wird Silber gefällt und wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz gebildet. Mit H_2S entsteht Allylcyanid: $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + H_2S = C_3H_5.CN + Ag_2S + H_2SO_4 + S$.

Senföl und Aldehyde. 1) $C_{16}H_{31}N_5S_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (2 Mol.) Aldehydammoniak und (1 Mol.) Allylsenföl mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, B. 9, 571). $4C_2H_4O.NH_3 + 2C_3H_5.SCN = C_{16}H_{31}N_5S_2O_2 + NH_3 + 2H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Liebt mit Salzsäuregas ein unbeständiges Additionsprodukt. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von NH_3, Allylamin und Aldehyd. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Spaltung in Aldehyd, NH_3 und Thiosinnamin $NH_2.CS.N(C_3H_5)H$ ein.

2) **Furfuramidsenföl** $C_{15}H_{12}N_2O_3.C_3H_5NCS$. *Darstellung.* Man erhitzt äquivalente Mengen von Allylsenföl und Furfuramid mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, B. 10, 1191). — Nadeln. Schmelzp. 118°. Zersetzt sich bei 135°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Senfölsulfonsäure $C_4H_7NS_2O_3 = NH(C_3H_5)CS.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz $C_4H_6NS_2O_3.K$ beim Kochen von Senföl mit einer conc. Lösung von Kaliumsulfit. $C_3H_5NCS + KHSO_3 = C_4H_6NS_2O_3.K$ (BÖHLER, A. 154, 59). Das Salz krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. — Das Silber- und Bleisalz zersetzen sich rasch unter Bildung von Schwefelmetall.

Chlorallylsenföl $C_3H_4Cl.NCS$. *Bildung.* Aus (α ?) Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und alkoholischem KCyS (HENRY, B. 5, 188). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,27 bei 12°.

Bromallylsenföl $C_3H_4BrN.CS$. *Bildung.* Aus (α ?) Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, B. 5, 188). — Siedep.: gegen 200°.

Crotonylsenföl $C_4H_7.NCS$. *Bildung.* Aus Crotonylamin $C_4H_7.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von Isobutylenbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100°) (HOFMANN, B. 7, 516). — Siedep.: 179°.

Angelylsenföl $C_5H_9.NCS$. Aus Angelylamin $C_5H_9.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von gewöhnlichem Amylenbromid mit Ammoniak) (HOFMANN, B. 8, 106; 12, 991). Siedep.: 190°.

Oenanthylensenföl $C_7H_{13}.NCS$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Oenanthodithiureïd (aus Oenanthol und CS_2) mit überschüssiger Salzsäure $(H_2CS.NH)_2.C_7H_{14} + 2HCl = C_7H_{12}(NCS)_2 + 2NH_4Cl$ (SCHIFF, B. 11, 833). — Höchst widrig riechendes, dickes Oel. Verbindet sich mit NH_3 zu Oenanthodithiureïd.

Dithiocyansäure $(CNSH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Persulfocyanwasserstoff mit Kali (FLEISCHER, A. 179, 204). $C_2N_2H_2S_3 + 2KHO = (KCNS)_2 + S + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man übergießt je 50 g Persulfocyanwasserstoff mit der conc. erkalteten Lösung von g KOH in Wasser, reibt durcheinander und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit viel absol. Alkohol, wodurch 2 Flüssigkeitsschichten entstehen. Die untere Schicht wird abgehoben und über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. — Die freie Säure wird aus dem Kaliumsalz durch H_2SO_4 als eine gelbe, weiche Masse gefällt, die allmählich erhärtet. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heißem und scheidet sich daraus beim Abkühlen in kleinen Kügelchen ab. Die Säure löst sich in Alkohol und Alkalien. Die kalt bereiteten Lösungen der Säure in Wasser und Alkohol zeigen keine Rhodanreaktion, dieselbe tritt aber erst beim Erhitzen ein. — Ein Ammoniaksalz scheint nicht zu existiren. Beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über Schwefelsäure hinterbleibt die freie Säure. Mischt man das Kaliumsalz mit NH_4Cl, so scheidet sich, beim Verdunsten in der Kälte, KCl aus und dann Rhodanammonium.

$(KCNS)_2 + H_2O$. Gelbe, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt alkalisch. Geht, in Wasser gelöst, allmählich in Rhodankalium über; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Wasser, und sofort beim Schmelzen des Salzes. — $Ba(C_2N_2S_2) + 2H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Pb(C_2N_2S_2)$. Citronengelber, pulvriger Nieder-

schlag. — Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine dunkelbraunrothe Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid schwach rosenroth wird, indem gleichzeitig ein gelber Niederschlag auftritt. — $Cu(C_2N_2S_2)$. Braunrothes Pulver. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. — $(Ag.CNS)_2$. Dunkelgrünes Pulver; — $Ag.K(C_2N_2S_2)$. Blassgelber Niederschlag; wird beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Aethyläther $(C_2H_5.CNS)_2$. *Bildung.* Aus dem entwässerten Kaliumsalz und Bromäthyl bei 100°. — Dickliche, rothbraune Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Aethyldisulfid $(C_2H_5)_2S_2$.

Thiocyanursäure $(CNSH)_3$.

Der **Methyläther** $(CN_3.SCN)_3$ dieser Säure entsteht, neben Methylsenföl, bei mehrstündigem Erhitzen von Rhodanmethyl auf 180° (HOFMANN, *B.* 13, 1351). — Derselbe krystallisirt und sublimirt unter geringer Zersetzung. Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren, löslich in heifsem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr in Cyanursäure und Methylmercaptan.

Schwefelcyan.

1. **Cyansulfid** $(CN)_2S$. *Bildung.* Aus Jodcyan und Rhodansilber. $AgSCN + JCN = AgJ + (CN)_2S$ (LINNEMANN, *A.* 120, 36); aus Chlorschwefel Cl_2S und Cyanquecksilber (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 39, 117). — *Darstellung.* Man übergiefst Rhodansilber mit einer ätherischen Jodcyanlösung, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit CS_2 aus (LINNEMANN). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 60°. Sublimirt schon bei 30—40°. Riecht wie Jodcyan. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure; wird von conc. Salzsäure sehr leicht zersetzt. Scheidet aus KJ Jod aus und entwickelt aus KCy Blausäure. Setzt sich mit alkoholischem Kali um in Kaliumcyanat und -rhodanid. $Cy_2S + 2KHO = KCyS + KCyO + H_2O$. — Zerfällt mit nascirendem Wasserstoff, und ebenso durch H_2S oder K_2S, in Blausäure und Rhodanwasserstoff.

Verbindung mit Ammoniak $Cy_2S.2NH_3$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Cyansulfid (LINNEMANN). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt unzersetzt bei 94°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich, in Wasser gelöst, sehr bald. Wird von H_2S nicht verändert. Geht bei längerem Schmelzen in einen gelben Körper über.

2. **Cyandisulfid** (?) Cy_2S_2. *Bildung.* Beim Behandeln von Cyansilber mit einer Lösung von Chlorschwefel in CS_2 erhielt SCHNEIDER (*J.* 1868, 312) farblose Krystallblätter von Cyandisulfid (oder Monosulfid), die sich bald gelb färbten. Die gelb gewordene Masse entwickelte bei 25—30° Cyansulfid Cy_2S und hinterliefs ein geruchloses, orangefarbiges Krystallpulver (Cyantrisulfid Cy_2S_3 ?).

3. **Thionylcyanid** $SO.Cy_2$. *Bildung.* Thionylchlorid $SOCl_2$ wirkt heftig auf Cyansilber ein. Man zieht das Produkt mit Aether aus (GAUHE, *A.* 143, 264). — Lange Nadeln. Spec. Gew. = 1,44 bei 18°. Schmilzt bei 70° und sublimirt in Blättchen. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Blausäure und schweflige Säure.

4. **Pseudoschwefelcyan** $C_3N_3HS_3 = (SH).Cy_3\langle{S \atop S}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff durch Salpetersäure (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271) oder Chlor (LIEBIG, *P.* 15, 545). $3CyHS + Cl_2 = Cy_3HS_3 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man leitet Chlorgas durch wässrige Rhodankaliumlösung. — Man löst 1 Thl. KCNS in 3 Thln. Wasser, giebt 2—2½ Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) hinzu, giefst vom Salpeter ab und erwärmt gelinde. Dem ausgefällten Pseudoschwefelcyan ist Persulfocyansäure beigemengt, welche sich durch anhaltendes Auskochen mit Wasser ausziehen lässt (JAMIESON, *A.* 59, 339). Den beigemengten Schwefel entfernt man durch CS_2; das Präparat hält dann noch etwas Kali (LINNEMANN, *A.* 120, 42). Zur völligen Reinigung löst man es in conc. Schwefelsäure, fällt mit Wasser und kocht den getrockneten Niederschlag mit absol. Alkohol aus (VÖLCKEL, *A.* 89, 126). — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und in verdünnter Kalilauge. Liefert bei längerem Kochen mit Kalilauge Rhodankalium. — Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Kaliumcyanat und Rhodankalium (PONOMAREW, *Ж.* 8, 211). Beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak im Rohr auf 100°, entstehen Schwefelammonium und Thioammelin $C_3H_5N_5S$; erhitzt man auf 160°, so werden Rhodanwasserstoffmelamin und Rhodanammonium gebildet (P.). — Beim Erhitzen für sich entwickelt Pseudoschwefelcyan Schwefel und CS_2 und hinterlässt Mellon. — Beim Behandeln mit PCl_5 treten Cyanurchlorid Cy_3Cl_3, PCl_3, $PSCl_3$, HCl und

rschwefel auf (P.). $Cy_2HS_3 + 3PCl_5 = Cy_2Cl_2 + HCl + 2SCl + PSCl_3 + 2PCl_3$. — ; beim Behandeln mit Kaliumsulfhydrat in thiomelanurensaures Kalium über. — l von Jodphosphor und Wasser oder von dem Gemenge von Zinn und Salzsäure t angegriffen; mit conc. HCl, im Rohr auf 130—140° erhitzt, zerfällt es in H_2S, refel und Cyanursäure (GLUTZ, A. 154, 48). $Cy_2HS_3 + 3H_2O = Cy_3H_3O_3 + H_2S +$,. Die Lösung des Pseudoschwefelcyans in verdünnte Kalilauge giebt mit Essigsäure Bleizucker einen gelbbraunen Niederschlag $Cy_2S_3.Pb(OH)$ (?) (VÖLCKEL).

Persulfocyansäure $C_2N_2H_2S_3 = \left\{\begin{matrix} CS.NH \\ NH.CS \end{matrix}\right\rangle S$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung conc. Säuren auf Rhodanwasserstoff (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271; LIEBIG, A. 10, 8). $NS + 3HCl = C_2N_2H_2S_3 + HCN + 3KCl$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättwässrige Lösung von Rhodankalium mit dem 6—8fachen Volum conc. Salzsäure (VÖL-, A. 43, 76), lässt 2 Tage in der Kälte stehen, kocht dann mit Wasser, bis aller Blausäureh verschwunden, und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Er wird dann in starkem Amak gelöst, die Lösung mit dem 15—20fachen Volum Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt mit heißer, verdünnter Salzsäure gefällt (GLUTZ, A. 154, 40; vrgl. HERMES, Z. 1866, — Goldglänzende, dünne Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in em, leichter löslich in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Reagirt r. Geht beim Auflösen in kalter Kalilauge in Dithiocyansäure $C_2H_2N_2S_2$ über; beim en mit Kali geht Letztere in Rhodanwasserstoffsäure über. — Zerfällt beim Kochen conc. Salzsäure zum Theil in NH_3, H_2S, CO_2 und Schwefel. — Wird von nascirendem erstoff (Zinn und Salzsäure, Jodphosphor und Wasser) in Thioharnstoff und CS_2 gespalten. $N_2S_3 + H_2 = CS(NH_2)_2 + CS_2$ (GLUTZ). — Beim Erhitzen mit Anilin wird Thiophenuret $C_2H_4(C_6H_5)N_3S_2$ gebildet. — Die wässrige Lösung der Persulfocyansäure giebt Metallsalzen (Lösungen von Cu-, Pb-, Ag-, Sn...) gefärbte Niederschläge.

$Pb(C_2N_2S_3)$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren CKEL). — $Ag_2.C_2N_2S_3$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der mit $AgNO_3$ (ATKINSON, Soc. 32, 254). Verhalten gegen Wasser: ATKINSON, Soc. 37, 226.

Acetylpersulfocyansäure $C_4H_4N_2S_3O = C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$. *Bildung.* Beim Eren von (3 Thln.) trocknem Rhodanammonium mit (2 Thln.) Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf höchstens 80° (NENCKI, LEPPERT, B. 6, 902); beim Kochen von Persulfosäure mit Essigsäureanhydrid (CLERMONT, Bl. 25, 525). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Thle. Wasser lösen bei 15° 0,08 Thle. und bei 100° 0,41 Thle. Substanz (CL.) ter löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit den ten Metallsalzen amorphe Niederschläge. Leicht und unzersetzt löslich in verdünntem moniak, wird von festen Alkalien rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf entstehen Ammoniumacetat, $(NH_4)_2S$ und Rhodanammonium. Beim Behandeln mit und Salzsäure oder mit Essigsäure und Eisenfeile wird Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ ge-. — $[(C_4H_4N_2OS_3)_2Cu]_2 + CuO$. Olivengrüner Niederschlag, der bald roth wird.

Thioammelin $C_3H_5N_5S$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von je 6—7 g doschwefelcyan mit 40 ccm conc., wässrigem Ammoniak auf 100° (PONOMAREW, Ж. 8, . $C_2N_2HS_3 + 4NH_3 = C_3H_5N_5S + (NH_4)_2S_2$. Den Röhreninhalt kocht man mit Wasser, alles Schwefelammonium verjagt ist, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Der ausgedene Körper wird mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst mit Essigsäure ausgefällt. — Fällt aus concentrirten Lösungen amorph aus; aus ünnteren scheidet es sich in Krystallkörnern ab. Wenig löslich in kaltem Wasser; l. löst sich in 145 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. llt beim Erhitzen mit festem Aetzkali in NH_3, Kaliumcyanat und Rhodankalium. Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 200° entstehen Melamin $C_3H_6N_6$ und Schwefelmonium. $C_3H_5N_5S + 3NH_3 = C_3H_6N_6 + (NH_4)_2S$. — Conc. Salpetersäure erzeugt schon er Kälte Ammelin $C_3H_5N_5O$; dieselbe Zerlegung bewirkt Natronlauge nach längerem ken. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° treten H_2S, NH_3 und Cyanursauf. $C_3H_5N_5S + 2H_2O + 2HCl = C_3N_3H_3O_3 + 2NH_4Cl + H_2S$.

Eine ammoniakalische Silberlösung giebt mit überschüssiger, ammoniakalischer ammelinlösung einen flockigen Niederschlag $C_3H_4N_5S.Ag$. Bei überschüssiger Silberg entsteht ein pulvriger Niederschlag $C_3H_3N_5S.Ag_2$ (P.).

Thiomelanurensäure $C_3H_4N_4S_2 = (NH_2)Cy_3(HS)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von doschwefelcyan mit Kaliumsulfhydrat (JAMIESON, A. 59, 339). $2C_2HN_2S_3 + 2H_2O$ $_3H_4N_4S_2 + CO_2 + 2CNSH + S_2$. — Entsteht in sehr kleiner Menge beim Ern von Pseudoschwefelcyan mit wässrigem Ammoniak auf 100°, neben Thioammelin OMAREW, Ж. 8, 222). — *Darstellung.* Man erwärmt Pseudoschwefelcyan mit gesättigtem iumsulfhydrat, so lange noch H_2S entweicht, dann filtrirt man vom ausgeschiedenen

Schwefel ab und concentrirt das Filtrat. Erst scheidet sich ein Krystallpulver ab, das Nadeln von Thiomelanurensäure. Letztere führt man durch Kochen mit Wasser un in das Baryumsalz über und zerlegt das Baryumsalz mit Essigsäure (PONOMAREW).

Kleine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 3 kochenden Wassers (P.). Viel leichter löslich in Rhodanammoniumlösung. Fast in Alkohol und Aether. Reagirt sauer; einbasische Säure, zerlegt Carbonate. G Erhitzen mit Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3) in Cyanursäure über. $(NH_2)Cy_3(HS)_2 = Cy_3(OH)_3 + NH_3 + 2H_2S$. — Beim Kochen mit Natronlauge wird Schwefe gebildet. — Geht bei längerem Erhitzen mit Ammoniak im Rohr in Melamin über. Entwickelt bei 140—150° Schwefelwasserstoff und hinterlässt bei stärke hitzen Mellon.

$Na.C_3H_3N_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln (J.). — $K.C_3H_3N_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.). Hält $2H_2O$ (P.). — $Mg(C_3H_3N_4S_2)_2$ Nadeln, leicht löslich in Wasser (J.). — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Trikline Krystalle (J). — $4H_2O$. Tetragonale Tafeln (J.). — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln (J.). Hält $6H_2O$; monokl talle, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, flockiger Niederschl löslich in Wasser (J.). — Die übrigen Salze der schweren Metalle sind amorphe, Niederschläge.

8. **Thioprussiamsäuren.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium Temperatur hinaus, bei der Thioharnstoff gebildet wird (CLAUS, *A.* 179, 148). entsteht zunächst Dithiodiprussiamsäure und dann ein Gemenge von Monothiodi säure und dem sauren Ammoniaksalz der Dithiotriprussiamsäure. Alle 3 Thio säuren entwickeln bei 300—400° NH_3, CS_2, Schwefel und hinterlassen Melam conc. Salzsäure führt sie in Melamin über; beim Erwärmen mit Salzsäure zer in NH_3, H_2S und Cyanursäure.

Dithiodiprussiamsäure $C_6H_7N_9S_2 = (NH_2)_2.Cy_3.NH.Cy_3(HS)_2$. *Darstellu* erhitzt Rhodanammonium in einer Schale, bis eine lebhaftere Dampfentwicklung erfolgt ein brauner, dichter, kleinblasiger Schaum bildet. Man setzt dann das Schmelzen kurze Zeit fort, lässt erkalten und übergießt mit dem 2—3fachen Volum kalten Die Hauptmasse (Rhodanammonium und Thioharnstoff) löst sich; den Rückstand kocht viel Wasser, filtrirt und dampft ein. Die ausgeschiedene Säure wird mit wässrigem Al waschen (um NH_4CyS zu entfernen) und in 400 Thln. kochenden Wassers gelöst. krystallisiren aus kochendem Wasser ist mehrere Male zu wiederholen.

Gelblichweißes Pulver, von undeutlich krystallinischer Struktur. Unlöslich i Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. Die wässrige Lösun sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge (mit $AgNO_3$ — gelblichweißer schlag; mit $CuSO_4$ — schmutziggrüner Niederschlag ...).

Monothiodiprussiamsäure $C_6H_8N_{10}S = (NH_2)_2.Cy_3.NH.Cy_3(NH_2)(HS)$. *Dar* Man schmilzt Rhodanammonium in einer Schale auf offenem Feuer, bis die Entwicl Dämpfe, die nach dem Auftreten des dicken, braunen Schaumes längere Zeit stürm statten geht, nachgelassen hat. Dann lässt man erkalten, wäscht mit kaltem Wasser t den Rückstand wiederholt mit heißem Wasser aus. Aus den heiß bereiteten Auszügen sich beim Concentriren zunächst etwas Dithiodiprussiamsäure aus. Man filtrirt, verd Trockne, entzieht dem Rückstande durch kaltes Wasser Rhodanammonium und beha dann mit Alkohol. Hierbei geht das dithiotriprussiamsaure Ammoniak in Lösung.

Im feuchten Zustande erscheint die Monothiodiprussiamsäure als eine gal oder flockige Masse; nach dem Trocknen ist sie ein grauweißes Pulver. Unl kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Die Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färb Rhodanwasserstoff). Eine concentrirte, heißgesättigte Lösung der Säure giebt zucker eine Fällung, die sich auf Zusatz von etwas Wasser beim Kochen lei (Unterschied von Rhodanwasserstoff.)

Dithiotriprussiamsaures Ammoniak $C_9H_{13}N_{15}S_2 = (NH_2)_2.Cy_3.NH.Cy_3($ $Cy_3(HS)(SNH_4)$. Krystallpulver (aus Wasser); kleine Nadeln (aus Alkohol). leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Was gar nicht in kaltem Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer; sie g Eisenchlorid eine blutrothe Färbung und mit Bleizucker, in concentrirter Lösun in heißem Wasser vollkommen löslichen Niederschlag. Entwickelt mit Kalilaug in der Kälte, Ammoniak. Die freie Säure ist noch nicht rein erhalten worden.

9. **Chrysean** $C_4H_5N_3S_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine con wässrige Cyankaliumlösung. $4KCN + 5H_2S = C_4H_5N_3S_2 + 2K_2S + NH_4.HS$. — geschiedenen gelben Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus

er umkrystallisirt (WALLACH, *B.* 7, 902). — Goldglänzende, gelbe Nadeln. Schwer **h** in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und **en.** Reagirt neutral; verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Fichtenholz, in **alz-** oder schwefelsaure Lösung getaucht, färbt sich sofort roth. Die wässrige Lösung **Chryseans** giebt mit Eisenchlorid beim Erwärmen eine schwarze Fällung; mit $AgNO_3$ **ı** hochrothen, sich schnell schwärzenden Niederschlag. — Zerfällt beim Digeriren mit **er** und HgO in H_2S und Blausäure. Salpetrige Säure erzeugt einen rothen, schwer **iben** Körper.

. **Verbindung** $C_8H_{18}N_4S_4O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_3 auf eine **olische** Rhodankaliumlösung (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 7, 474). — Feine weifse Nadeln.

. **Verbindung** $C_5H_8Cl_6N_2S$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Chloralhydrat und Rhodan**onium** werden zusammengeschmolzen und, sobald die Masse sich braun färbt, ab**hlt,** mit kaltem Wasser gewaschen und das Unlösliche mit heifsem Alkohol (von 90°$_o$) **ezogen** (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] 18, 430). $2C_2Cl_3HO + 2NH_4CNS = C_5H_8Cl_6N_2S$ **NSH** + $2H_2O$. — Lange, farblose Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu **elzen,** bei 180°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, wenig löslich **altem** Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure unter **ung** von NH_3 und Chloral. Die alkoholische Lösung röthet sich nicht mit Eisen**rid.** Durch Jod oder Metalloxyde wird der Substanz der Schwefel nicht entzogen.

Selencyanwasserstoff CNSeH. Die Selencyanmetalle entsprechen den Metallrhodanüren. **log** den letzteren entstehen sie durch Anlagern von Selen an Cyanmetalle (CROOKES, **5**). — Die freie Säure lässt sich durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S darstellen. Sie **ehr** unbeständig und nur in wässriger Lösung bekannt. Letztere reagirt sehr sauer, **Eisen** und Zink, zerlegt Carbonate, lässt sich aber selbst im Vacuum nicht con**riren.** Säuren scheiden sofort Selen aus. HCNSe = HCN + Se (Unterschied und **nung** des Selens vom Schwefel). Mit Eisenchlorid giebt Selencyankalium keine rothe **bung,** sondern es scheidet sich sofort Selen aus.

KCNSe. *Darstellung.* Frisch gefälltes Selen wird in Cyankalium gelost, ein Gehalt an **O** durch Kochen entfernt und das Selencyankalium durch Umkrystallisiren aus Alkohol ge**igt** (SCHIELLERUP, *A.* 109, 125). — Sehr zerfliefsliche Nadeln. Reagirt stark alkalisch. — **st** man langsam Chlor in eine wässrige, ziemlich concentrirte Lösung von KCySe, so scheidet **zunächst** ein sehr unbeständiger, rother Körper ab, der aus wasserhaltigem Aether in **m** Krystallen, mit blauem Flächenschiller anschiefst. Durch mehr Chlor geht der (chlor**)** rothe Körper in ein gelbes Krystallpulver über (KYPKE, NEGER, *A.* 115, 207). — **HgCN**$)_2$.$HgCl_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen von KSeCy mit überschüssigem Sublimat **OOKES**). — Gelbliche Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — **CNSe**l_2. Citronengelbe Nadeln, löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol (CROOKES). **KCySe.Pt(CySe)**$_4$. *Darstellung.* Aus KCySe und Platinchlorid (CLARKE, *B.* 11, 1325). — **l schwarze** Schuppen, im durchfallenden Lichte granatroth. Spec. Gew. = 3,377 bei 10,2°. **lich in** Alkohol. — AgSeCy. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, fast unlöslich **NH**$_3$ und in kalten, verdünnten Säuren (CROOKES). — KCySe.AuCySe (?). *Bildung.* Aus **Cl**$_3$ und KCySe (CLARKE). — Sehr unbeständige, dunkelrothe Prismen.

Selencyanallyl (?) $C_3H_5.CySe$. *Bildung.* Aus Jodallyl und KCySe (SCHIELLERUP, **109**, 125). — Höchst widrig riechendes Oel.

Selencyanmethylen $CH_2(SeCy)_2$. *Darstellung.* Aus CH_2J_2 und alkoholischem Selen**kalium** (PROSKAUER, *B.* 7, 1281). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Un**lich** in Wasser, löslich in Alkohol. Färbt sich, durch Abscheidung von Selen, erst **b**, dann roth. Wird von Salpetersäure in eine Säure [$CH_2(SeO_3H)_2$?] übergeführt, **die** schwerlösliches Baryumsalz und ein unlösliches Bleisalz bildet.

Selencyanäthylen $C_2H_4(SeCy)_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br_2$ und alkoholischem KSeCy **(PROSKAUER)**. — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser und **her,** schwer löslich in heifsem Wasser und kaltem Alkohol. Löst sich unzersetzt in **der** Salpetersäure, geht aber beim Kochen damit in die Säure $C_2H_4(SeO_3H)_2$ über.

Selencyan Cy_2Se_2 (?). *Bildung.* Beim Eintragen von AgCy in eine Lösung Selen**ür** in CS_2 (SCHNEIDER, *Z.* 1867, 128). — Blättchen. Färbt sich an feuchter Luft **und** entwickelt Blausäure.

Cyanamid $CN.NH_2 = C(NH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine **rische** Ammoniaklösung (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 78, 229). $CyCl + 2NH_3 = CyNH_2$ **+** NH_4Cl. — Beim Ueberleiten von CO, über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, **06**, 93). Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: 1) $NaNH_2 + CO_2 = NH_2.CO.ONa$;

— 2) $NH_2.CO_2Na = NCONa + H_2O$; — 3) $NCONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 203). — Beim Entschwefeln von Thioharnstoff mit HgO (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 25; vrgl. BAUMANN, *B.* 6, 1371). $CS(NH_2)_2 - H_2S = CN_2H_2$. Wie Quecksilberoxyd wirken auch $HgCl_2$, PbO_2, Bleiessig und unterchlorige Säure auf Thioharnstoff ein (MULDER, SMIT, *B.* 7, 1636). — *Darstellung.* Man trägt portionsweise frisch gefälltes, feuchtes Quecksilberoxyd (erhalten durch Fällen einer siedenden Sublimatlösung mit Natronlauge, Kochen des Niederschlags mit überschüssigem Natron und sorgfältiges Auskochen desselben mit Wasser) in eine kalt bereitete, nicht ganz gesättigte, wässrige Lösung von Thioharnstoff ein. Ueberschüssiges Quecksilberoxyd ist zu vermeiden, weil sonst das unlösliche Quecksilbersalz des Cyanamids entsteht (ENGEL, *Bl.* 24, 273). Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag von Schwefelsilber mehr giebt (Abwesenheit von Thioharnstoff) wird filtrirt, das Filtrat möglichst rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und dann im Vacuum über H_2SO_4 eingetrocknet. Den Rückstand nimmt man in Aether auf; Dicyandiamid bleibt hierbei ungelöst (VOLHARD; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 298). PRÄTORIUS (*J. pr.* [2] 21, 131) findet es vortheilhafter, das Cyanamid durch Entschwefeln des Thioharnstoffes mit HgO in absolut alkoholischer Lösung darzustellen (nach BAUMANN, *B.* 6, 1376). Ausbeute: 36—38%, vom Thioharnstoff. — Die bei der Darstellung von Thioharnstoff erhaltenen Rückstände werden erhitzt, bis schwefelfreies Melam zurückbleibt. Gleiche Theile dieses Melams und gebranntem Kalk (CaO) werden innig gemischt und zum hellen Rothglühen erhitzt. Die Masse wird in kaltes Wasser eingetragen, die wässrige Lösung mit CO_2 gesättigt, zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren rasch auf dem Wasserbade eingedampft (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 79).

Verhalten des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 301; PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 129.

Farblose Krystalle. Schmelzp.: 40°. Bleibt beim Verdunsten der Lösungen flüssig zurück, erstarrt aber beim Berühren mit einem spitzen Körper. Zerfließlich; in Wasser äußerst leicht löslich; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; wenig löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. — Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht Cyanamid, unter heftiger Reaktion, zunächst in das polymere Dicyandiamid über, welches aber hierbei zum Theil gleich weiter in NH_3 und Melam zerfällt (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Cyanamid geht auch bei längerem Aufbewahren in Dicyandiamid über; die Umwandlung erfolgt augenblicklich, wenn man eine mit NH_3 versetzte, ammoniakalische Cyanamidlösung abdampft. Durch Erwärmen von Cyanamid mit Phenol und absol. Alkohol wird ebenfalls Dicyandiamid erhalten (PRÄTORIUS). — Setzt man einer ätherischen Cyanamidlösung etwas Salpetersäure zu, so scheidet sich salpetersaurer Harnstoff aus (CLOËZ, CANNIZZARO). $CN.NH_2 + H_2O = CO.(NH_2)_2$. Cyanamid erhitzt sich mit 50procentiger Schwefelsäure und geht dabei größtentheils in Harnstoff über; zugleich entstehen Ammelid und Ammelin. Aehnlich wirkt Phosphorsäure (BAUMANN, *B.* 6, 1373). Beim Erwärmen mit Alkohol und Salicylsäure wird auch Harnstoff gebildet und daneben Salicylsäureester. Ebenso, nur langsamer, wirkt Milchsäure. Concentrirte Ameisensäure erzeugt Harnstoff und CO (PRÄTORIUS). — Mit Haloïdsäuren verbindet sich Cyanamid direkt. Cyanamid verbindet sich mit freiem Schwefelwasserstoff langsam, rascher mit gelbem Schwefelammonium zu Thioharnstoff (BAUMANN, *B.* 6, 1375; 8, 26; vrgl. MULDER, SMIT, *B.* 7, 1634). Thioharnstoff wird auch gebildet beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und Alkohol (BAUMANN; PRÄTORIUS). — Cyanamid liefert bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure Ammoniak und Methylamin. $CN.NH_2 + H_2 = CNH + NH_3$ und $CNH + H_4 = CH_3.NH_2$ (DRECHSEL). Beim Erwärmen von Cyanamid mit Kaliumnitritlösung tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen CO_2, Stickstoff und Dicyandiamid (DRECHSEL). $4CN.NH_2 + 4KNO_2 = 2K_2CO_3 + 8N + (CN.NH_2)_2 + 2H_2O$. Mit Silbernitrit erhält man AgCy und Cyanamidsilber. $3CN.NH_2 + 4AgNO_2 = CN.NAg_2 + AgCN + AgNO_3 + CO_2 + 6N + 3H_2O$.

Im Cyanamid können beide Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden, ebenso durch Alkohol- und Säureradikale. Natriumcyanamid absorbirt in wässriger Lösung CO_2 und bildet cyanamidkohlensaures Salz. Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester entsteht Cyamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. Mit Chloressigester entsteht unter diesen Umständen Melidoessigsäureester $(N_3H_5Cy_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Cyanamid verbindet sich mit den Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ direkt, namentlich bei Gegenwart von etwas Ammoniak; aus Cyanamid und Methylglycin $CH_3NH.CH_2.CO_2H$ resultirt Kreatin. Beim Erhitzen von Cyanamid mit Oxaläther entsteht ein Formomelamin $C_3H_5(CHO)$... genannter Körper. — Cyanamid vereinigt sich in höherer Temperatur mit Salmiak zu salzsaurem Guanidin; mit salzsaurem Hydroxylamin zu salzsaurem Oxyguanidin. Erhitzt man Cyanamid mit Rhodanammonium, so erhält man rhodanwasserstoffsaures Guanidin. Cyanamid verbindet sich direkt mit Cyan zu einem gelblichen, amorphen Pulver (HOFMANN, *J.* 1861, 530). Mit Alloxantin verbindet sich Cyanamid zu Isoharnsäure. — Cyanamid vereinigt sich mit Guanidin zu Diguanid $C_2H_7N_5$. Cyanamid verbindet sich direkt mit Chloral; ebenso mit Aldehyd, aber unter Wasseraustritt.

Metallsalze des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 307. Die Cyanate der [illegible]den und vieler anderen Metalle zerfallen beim Schmelzen in Cyanamidsalze und CO_2 (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 205). $Ca(CNO)_2 = CO_2 + CaN.CN$. Beim Glühen von (reinem) [Cy]anbaryum im Stickstoffstrome entsteht etwas Cyanamidbaryum. $Ba(CN)_2 + N = BaN_2 + CN$; — auch beim Glühen von Cyankalium mit Aetznatron ($2KCN + 4NaOH = K_2CN_2 + Na_2CO_3 + Na_2O + H_4$) oder von Kaliumcyanat mit Aetznatron ($2KCNO + 4NaOH = K_2CN_2 + Na_2CO_3 + H_2O$) entstehen etwas Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 83). — Beim Schmelzen von Natriumamid mit Natriumcyanat entsteht Dinatriumcyanamid. $CNONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O$ (DRECHSEL). Durch wässrige Alkalien [od]er Erden kann nur 1 Wasserstoffatom des Cyanamids vertreten werden; die Dimetall[sal]ze können nur auf trocknem Wege bereitet werden und verlieren beim Lösen in Wasser [sofo]rt die Hälfte des Metalls. Durch schwere Metalle werden aber vorzugsweise beide [Wass]erstoffatome im Cyanamid vertreten.

$CN.NHNa$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen einer Lösung von Cyanamid in absolutem [Alk]ohol in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. — Feines Krystallpulver, sehr leicht [lösl]ich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht an der Luft sehr rasch Feuch[tigk]eit und CO_2 an. Zerfällt beim Schmelzen in Cyannatrium, NH_3 und Stickstoff. — $Na_2.CN_2$. [Bil]dung. Aus Natriumamid und Natriumcyanat (s. oben); beim Schmelzen von Natrium[cy]anamid mit Natriumamid. $Na.NHCN + Na.NH_2 = Na_2.CN_2 + NH_3$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, [8]). — Giebt beim Schmelzen mit Kohle Cyannatrium. $Na_2.CN_2 + C = 2NaCN$. — $NaK.CN_2$. [Bil]dung. Beim Ueberleiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Cyankalium. $KCN + Na + N = NaK.CN_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 81). — $Ca(CN_2)$. *Bildung.* Durch Schmelzen [von] Calciumcyanat (D.); durch Glühen von Melam mit Aetzkalk (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 425). [Seh]r beständig in der Hitze, zerfällt aber mit Wasser sofort in das einbasische Salz. $2Ca(CN_2) + 2H_2O = Ca(CN.NH)_2 + Ca(OH)_2$. Das Salz $Ca(CN.NH)_2$ entsteht auch durch Auflösen von [Kal]kmilch in Cyanamid. — Bei längerem Stehen einer conc. wässrigen Lösung von Calcium[cy]anamid scheiden sich glänzende Nadeln des Salzes $CN.N(Ca.OH)_2 + 6H_2O$ aus. Das Salz ist [in W]asser schwer löslich (MEYER). — $Hg(CN_2)$. Weifser Niederschlag (erhalten aus Cyanamid, [HgC]l_2 und Kalilauge). Löslich in verd. Salzsäure (ENGEL, *Bl.* 24, 273). — $Pb(CN_2)$. Cyan[ami]d erzeugt in einer mit NH_3 versetzten Bleizuckerlösung einen blassgelben, amorphen Nieder[schl]ag, der sehr rasch citronengelb und krystallinisch wird. Leicht löslich in verdünnten Säuren. [Cu(]CN_2). Braunschwarzer Niederschlag (ENGEL). — $Ag_2.CN_2$. Amorpher, hochgelber Niederschlag. [Lei]cht löslich in verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in verd. Ammoniak. Verpufft beim [Erhi]tzen (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99). Löst sich beim Kochen mit Ammoniak und krys[tall]isirt beim Erkalten in mikroskopischen, gelben Nadeln; dabei entsteht zugleich Dicyandiamid [(DRE]CHSEL).

Verbindungen des Cyanamids mit Säuren: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 315; MULDER, [*B.*]7, 1634. — $CN.NH_2.2HCl$. *Darstellung.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in [eine] Lösung von Cyanamid in absoluten Aether. — Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in [Wass]er, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird nicht durch [Wass]er zersetzt. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$ oder $AuCl_3$. — Die alkoholische Lösung der [Ver]bindung nimmt Quecksilberoxyd auf, und beim Verdampfen krystallisirt die Verbindung [CN.]$NH_2.HgCl_2 + 3H_2O$. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich (DRECHSEL). — $CN.NH_2.2HBr$ (D.).

Alkylderivate des Cyanamids. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in [die] ätherische Lösung von Methyl-, Aethylamin u. s. w. entstehen Methyl-, Aethylcyan[ami]d u. s. w. (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 95). Beim Entschwefeln von alkylirten Thio[harn]stoffen mit HgO (HOFMANN, *B.* 3, 264). $CH_3NH.CS.NH_2 - H_2S = CH_3NH.CN$. Die alkylirten Cyanamide sind neutrale, syrupartige Körper, die sich nicht mit HCl [und] $PtCl_4$ verbinden. Bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässrigen Lösung gehen sie, [dur]ch Verdreifachung des Moleküls, in alkylirte Melamine über (vrgl. BAUMANN, *B.* 7, [...]2).

Methylcyanamid $CN.NH(CH_3)$ geht in wässriger Lösung rasch in Trimethyl[mel]amin über. In trockner Luft hält es sich einige Monate unverändert (BAUMANN, *B.* [...] 372).

Diäthylcyanamid $CN.N(C_2H_5)_2$. Aethylcyanamid zerfällt beim Destilliren in Diäthyl[cy]anamid und eine krystallisirte Base $C_6H_5N_4$ (Aethyldicyandiamid?) (CLOËZ, CANNIZZARO). [Diä]thylcyanamid entsteht auch aus Cyanamidsilber und Jodäthyl (R. SCHIFF, FILETI, *B.* [...] 428). — Flüssig. Siedep.: 186° (S., F.); 190° (CL., C.). Zerfällt beim Behandeln mit [Salz]säure in CO_2, NH_3 und Diäthylamin.

Allylcyanamid, Sinamin $C_4H_6N_2 = CN.NH(C_3H_5)$ (oder $= (CN.NHC_3H_5)_2$?). [*Bil*]*dung.* Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat [im] Wasserbade (WILL, *A.* 52, 15). Das Produkt der Reaktion ist ein dicker Syrup, [aus] welchem sich bei mehrmonatlichem Stehen Krystalle ausscheiden. — Krystallisirt mit

$^1/_2$ Mol. Wasser ($2C_4H_8N_2 + H_2O$) in monoklinen, vierseitigen Säulen. **Schmilzt** b unter Verlust des Krystallwassers. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. stark alkalisch. Fällt Metalloxyde, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus bindet sich mit Oxalsäure zu einem schwer krystallisirenden Salze; mit anderen konnten keine festen Salze erhalten werden. — $C_4H_8N_2.HgCl_2$. Niederschlag. — $2C_4H_8N$ Gelblich weifser, flockiger Niederschlag.

Aethylallylcyanamid $C_6H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)(C_3H_5)$ oder (CN.NC$_2$H$_5$.C *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethylallylthioharnstoff mit Bleioxydhydrat un lauge (HINTERBERGER, *A.* 83, 348). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 100° U in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Schmeckt seh — $2C_6H_{10}N_2.3HgCl_2$. Weifser, flockiger Niederschlag. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Säurederivate des Cyanamids: MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 1. — **Acetylcy** $C_3H_4N_2O = CN.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Chloracetyl wirkt äufserst heftig auf Cy ein; lässt man beide Körper in ätherischer Auflösung auf einander wirken, s man ein Gemenge von salzsaurem Acetylcyanamid und salzsaurem Cyanamid (DR *J. pr.* [2] 11, 344). Aus Natriumcyanamid und Essigsäureanhydrid entsteht N acetylcyanamid. Man fällt das Gemenge beider Körper mit Silberlösung und das Silberacetcyanamid mit H_2S (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 7). — Stark saurer Syru löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Aether, unlöslich in Benzol. Wandelt sic Erhitzen explosionsartig in eine feste Masse um.

Salze: MERTENS. — $Na(C_2H_3O).NCN$. Wird aus dem Silbersalz und NaCl rein — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem unlöslich in Aether. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril und hinterlässt Natrium $(C_2H_3O)Na.N.CN = C_2H_3N + NaOCN$. — $Ag(C_2H_3O)N.CN$. *Darstellung.* Man übergie vollkommen trockenes Natriumcyanamid mit 700 ccm absolutem Aether, erhitzt zum und setzt allmählich 58 g, mit dem gleichen Volum Aether verdünntes, Essigsäureanhydrid Man digerirt 3—4 Stunden lang, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn anhaltend (u Cyanamid zu entfernen) mit Aether, löst ihn dann in Wasser und fällt mit $AgNO_3$ Silberniederschlag befreit man vom beigemengten Silbercyanamid durch wiederholtes L NH_3 und neutralisiren der Lösung mit HNO_3. — Weifser, krystallinischer Niederschlag. U in Wasser, leicht löslich in NH_3 und — unter Zersetzung — in Salpetersäure. Entwick Erhitzen Acetonitril, verpufft aber nicht.

Diacetylcyanamid $C_5H_6N_2O_2 = CN.N(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Silberacetc wird mit absolutem Aether übergossen und mit salzsäurefreiem Chloracetyl digerirt. Aus cyanamid und Chloracetyl wird nur Acetylharnstoff erhalten (MERTENS). — Rhombische (aus Aether). Zersetzt sich bei 65°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in A leicht in Aether.

Butyrylcyanamid $C_5H_8N_2O = CN.NH(C_4H_7O)$. *Darstellung.* Man stellt triumcyanamid, Buttersäureanhydrid und Aether Natriumbutyrcyanamid dar und fällt mit lösung. — $Na.C_5H_7N_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkoh löslich in Aether. — $Ag.C_5H_7N_2O$. Undeutlich krystallinisches Pulver, leicht löslich und HNO_3.

Isovalerylcyanamid $C_6H_{10}N_2O = CN.NH(C_5H_9O)$. *Darstellung.* Wie bei cyanamid. — Stark saurer Syrup, löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird beim E unter explosionsartigem Geräusch fest.

$Ag.C_6H_9N_2O$. Weifser, undeutlich krystallinischer Körper.

Laktocyanamid $C_4H_6N_2O_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH.CN$. *Bildung.* Man eine concentrirte alkoholische Lösung von (16 g) Kaliumcyanamid mit (29 g) Laktid (digerirt bei 100°, sättigt die Lösung mit CO_2 und verdampft das (mehrmals mit geschüttelte) Filtrat vom K_2CO_3 bei 100°. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, fast u in Aether. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weifser, käsiger Niederschlag, unlöslich in NH_3, lö HNO_3.

Succincyamid $C_6H_6N_4O_4 + 2H_2O = C_2H_4.(CO.NH.CN)_2 + 2H_2O$. *Bildung* Natriumverbindung des Succincyamids entsteht, neben Succincyaminsäure, beim Er von Bernsteinsäureester mit Cyanamid und Natriumalkoholat. $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + 2CN$ $= C_4H_4O_2(N.CNNa)_2 + 2C_2H_5OH$ und beim Behandeln von, in absolutem Aether dirtem, Natriumcyanamid mit Succinylchlorid (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 214). Da Succincyamid gewinnt man durch Zerlegen des in Alkohol suspendirten Silbe mit H_2S. — Monokline Krystalle, die rasch das Krystallwasser verlieren und bei 104 bis 105° schmelzen. Das wasserfreie Succincyamid löst sich leic Wasser, Alkohol und Aceton, gar nicht in $CHCl_3$ und Aether. Zerfällt bei

mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanamid. Polymerisirt sich beim Kochen ohol (?).

$.C_8H_4N_4O_2 + {}^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Das rohe Succincyamidnatrium wird in Wasser nit $AgNO_3$ gefällt und der Niederschlag mit verd. Salpetersäure behandelt. Dadurch ccincyamidsilber ungelöst, während succincyaminsaures Salz in Lösung geht. — Krystal- Niederschlag. Unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

ccincyanimid $C_5H_4N_2O_2 = C_4H_4O_2.NCN$. *Bildung.* Beim Erwärmen von lchlorid mit einer Lösung von Cyanamid in absolutem Aether (MOELLER). — rdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus um. — Dünne Blätter. Schmilzt bei 138° unter Bräunung. Unlöslich in kaltem schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in heißem Geht beim Erwärmen in Succincyaminsäure über; beim Erhitzen mit Alkohol ccincyaminsäureester gebildet. Verbindet sich beim Schmelzen mit Cyanamid zu yamid.

ccincyaminsäure $C_5H_6N_2O_3 = CO_2H.C_2H_4.CO.NHCN$. *Bildung.* Das Kalium- steht beim Vermischen von Bernsteinsäureanhydrid mit Kaliumcyanamid. $C_4H_4O_3$ $IHK = K.C_5H_5N_2O_3$. (MOELLER). Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen absolutem Aether vertheilten Silbersalzes mit H_2S. — Lancettförmige Blätter. öslich in Alkohol und Aether, äußerst leicht in Wasser. Schmelzp.: 128°. Zer- h in wässriger Lösung, namentlich in Gegenwart von Säuren, rasch in Cyanamid rnsteinsäure. Starke zweibasische Säure. Die neutralen Salze der schweren Me- d in Wasser unlöslich, jene der Alkalien und Erden in Wasser löslich, aber h in Alkohol.

$.C_5H_4N_2O_3 + 5H_2O$. Schwertförmige Blätter. — $K_2.C_5H_4N_2O_3 + H_2O$. *Darstellung.* mischt die wässrigen Lösungen von 8 Thln. KOH und 3 Thln. Cyanamid und giebt, ihlung allmählich 7,2 Thle. Bernsteinsäureanhydrid hinzu. Die Lösung wird mit Alko- zur Trübung versetzt und das nach einigen Tagen abgeschiedene Salz abfiltrirt. — Rhom- afeln; leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_5H_4N_2O_3 + 4H_2O$. Lange, lancettförmige Blätter, leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_5H_4N_2O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man trägt rnsteinsäureanhydrid in eine wässrige Lösung von 21 g Cyanamid an, gießt conc. ser bis zur alkalischen Lösung hinzu, kocht auf und filtrirt nach dem Erkalten. Aus rat wird durch Alkohol succincyaminsaures Salz gefällt. — Rhombische Blättchen. Die Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen in Cyanamid und Baryumsuccinat. — $_4N_2O_3$. Flockiger, weißer Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. öslich in Ammoniak und daraus durch verd. Salpetersäure fällbar. — $Ag.C_5H_5N_2O_3$. rch Fällen der freien Säuren mit Silbernitrat in kleinen rhombischen Prismen erhalten. er löslich in verd. Salpetersäure.

anamidokohlensäure $C_2H_2N_2O_2 = CN.NH.CO_2H$. Die Alkali- und Erdsalze anamids absorbiren direkt CO_2 (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 419). $2CN.NHNa + $ $CN.NNa.CO_2Na + CN.NH_2$. Die freie Cyanamidokohlensäure existirt nicht; sie hon durch Essigsäure aus ihren Salzen ausgetrieben, zerfällt aber im Momente iwerdens sofort in CO_2 und Cyanamid.

sind nur zweibasische Salze $Me'_2.C_2N_2O_2$ bekannt. Salze der schweren Metalle scheinen existiren. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von dsilber: $K_2.C_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = CN.NAg_2 + 2KNO_3 + CO_2$. Mit Bleiessig erhält man ederschlag von Bleicarbonat, während Cyanamid in Lösung geht. — $Na_2.C_2N_2O_2$. *Dar-* . Man leitet CO_2 in eine siedende, alkoholische Lösung von Natriumcyanamid. — Amor- lver, leicht löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in öligen Tropfen Geht beim Schmelzen in das isomere Natriumcyanat über. Es gelingt nicht, ein Mono- alz $CN.NH.CO_2Na$ darzustellen. — $K_2.C_2N_2O_2$. Amorph. Wird aus der wässrigen lurch absol. Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_2N_2O_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Die wässrige ersetzt sich schon bei 40—50° sehr schnell in Cyanamid und $CaCO_3$. 1 Thl. löst sich ıle. siebenprocentigem Ammoniak bei 18°. Verliert bei 130° nur $4H_2O$. — $Sr.C_2N_2O_2$ H_2O. Körniges Pulver, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Ba.C_2N_2O_2$,O. Körnig-krystallinischer Niederschlag. —

hylester $C_4H_6N_2O_2 = CN.NH.CO_2C_2H_5$. *Bildung.* Lässt sich nicht aus dem alz und Jodäthyl darstellen (MEYER). Cyamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$ eim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Kaliumcyanamidokohlensäureester ER, *J. pr.* [2] 16, 146). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 3KOH = CN.NK(CO_2.C_2H_5) + K_2CO_3$ $(OH) + H_2O$. Aus dem Kalisalz wird durch verdünnte Säure der freie Ester eden. — Stark saurer Syrup. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether Zerfällt, längere Zeit mit Wasser gekocht, in CO_2, Alkohol und Cyanamid

Polymerisirt sich sehr leicht durch Stehen, namentlich an der Sonne und sehr heftig beim Destilliren. Verbindet sich sehr lebhaft mit Basen.

Leitet man Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Esters, so scheidet sich die Verbindung $C_4H_6N_2O_2.2HCl$ aus. — Dieselbe bildet ein zerfließliches Krystallpulver, löst sich äußerst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Erhitzt man die Verbindung längere Zeit mit Wasser, so geht sie in Allophansäure-Ester über. $CN.NH(CO_2.C_2H_5).2HCl + H_2O = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$.

$Na.C_4H_5N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cyamidodikohlensäureester mit Natriumalkoholat auf 150° (BAESSLER). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa = CN.NNa(CO_2.C_2H_5) + (OC_2H_5).CO_2Na + (C_2H_5)_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 241°. Aeußerst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Natriumcyanat und Isocyansäureäther. $CN.NNa.CO_2C_2H_5 = CNONa + C_2H_5N(CO)$. — $K.C_4H_5N_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 199°. — $(OH).Cu.C_4H_5N_2O_2$. Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Fällen des Natriumsalzes mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und in NH_3. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weißer käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_6H_{10}N_2O_2 = CN.N(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl bei 150° (BAESSLER). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 213°. Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Sehr beständig.

Cyamidodikohlensäureäthylester $C_7H_{10}N_2O_4 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 134). Hierbei entsteht zunächst Cyanamidokohlensäureester. $CN.NHNa + ClCO_2.C_2H_5 = CN.NH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Dieser Ester wirkt auf trockenes Natriumcyanamid heftig ein und giebt das Natriumsalz: $CN.NH.CO_2.C_2H_5 + CN.NHNa = CN.NNaCO_2.C_2H_5 + CN.NH_2$. Auf Natrium-Cyanamidokohlensäure-Ester wirkt nun der Chlorameisenester langsam ein: $CN.N.NaCO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$. — *Darstellung.* Man übergießt 150 g völlig trockenes Natriumcyanamid mit 500 g absolutem Aether und giebt allmählich 254 g Chlorameisenester hinzu. Ist die lebhafte Einwirkung vorüber, so digerirt man das Gemenge (8—12 Tage lang), bis der Geruch nach Chlorameisenester verschwunden ist. Dann wird filtrirt, der Rückstand anhaltend mit Aether ausgezogen, die ätherischen Flüssigkeiten abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser von 35—40° ausgeschüttelt. Man bringt nun den Ester durch Eis zum Erstarren, trocknet ihn über Schwefelsäure und krystallisirt ihn aus Aether um.

Lange seideglänzende Prismen. Schmelzp.: 32,8°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in CS_2. Zerfällt beim Destilliren in CO_2, Isocyansäureäther $C_2H_5.NCO$ und Cyanuräther. Entwickelt mit Wasser schon bei 50° Kohlensäure. Erhitzt man zum Kochen, so tritt zunächst Spaltung in CO_2, Alkohol und Cyanamidokohlensäureester ein. $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + H_2O = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + CO_2 + C_2H_6O$; der Ester zersetzt sich dann weiter in CO_2, Alkohol und Cyanamid. — Von Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge wird der Ester in die Alkalisalze des Cyanamidokohlensäure-Esters übergeführt. — Alkoholisches Ammoniak spaltet den Ester rasch in Cyanamidokohlensäure-Ester und Urethan (?). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NH_3 = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + NH_2.CO_2.C_2H_5$.

Cyanamid und Aldehyde. 1. Cyanamid verbindet sich mit Aldehyd C_2H_4O unter Wasseraustritt zu **Triäthyliden-Melamin** $Cy_3N_3(C_2H_4)_3$ (s. S. 231). — 2. **Cyanamid-Chloral** $(C_2HCl_3O + CN.NH_2)x$. Chloral vereinigt sich heftig mit Chloral (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 426). — Scheidet sich aus den Lösungen als klebriges, an der Luft erhärtendes Harz ab. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Bräunt sich bei 210° unter Zertsetzung.

Dicyanamid $C_2HN_3 = NH(CN)_2$ (s. MELLON). Nicht im freien Zustande bekannt. Erhitzt man Cyanamid mit Bromcyan auf 100° und löst das Produkt in Wasser, so resultirt Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 249).

Kaliumsalz $K.C_2N_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Paracyan mit Kalilauge; beim Einleiten von Cyanchlorid in conc. Kalilauge; beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium (BANNOW, *B.* 4, 254). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. KCN mit 2 Thln. $Hg(CN)_2$ allmählich bis zur deutlichen Rothgluth, zieht die Schmelze mit Alkohol (von 90%) aus und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen im Wasser und Fällen mit Alkohol (BANNOW, *B.* 13, 2201). — Lange, dünne Nadeln. Giebt mit $AgNO_3$ einen weißen, lichtbeständigen Niederschlag AgC_2N_3, der sich etwas in kochendem Wasser löst und sich beim Erhitzen aufbläht wie Quecksilberrhodanid.

Dicyandiamid $C_2H_4N_4 = NH:C\langle^{NH_2}_{NH.CN}$ oder $NH:C\langle^{NH}_{NH}\rangle C:NH$ (?). *Bildung.* Cyanamid geht bei längerem Aufbewahren oder beim Abdampfen seiner

wässerigen Lösung (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99; 123, 241), namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak (HAAG, *A.* 122, 22), in Dicyandiamid über. Ebenso wirken verdünnte, feste Alkalien in der Wärme oder concentrirte Alkalien in der Kälte (BAUMANN, *B.* 6, 1373). — Blättchen oder dünne rhombische Tafeln. Schmelzp.: 205° (HAAG). Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether (Unterschied und Trennung von Cyanamid). Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Dicyandiamidin $C_2H_6N_4O$ über. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in NH_3 und Dicyanamidosäure $C_2H_3N_3O_2$.

Verbindung mit Silbernitrat. $C_2H_4N_4.AgNO_3$. Dicyandiamid scheidet beim Versetzen mit $AgNO_3$ glänzende Nadeln dieser Verbindung aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem, sehr wenig löslich in Salpetersäure (HAAG). — Versetzt man die wässrige Lösung mit etwas NH_3, so wird die Silberverbindung $Ag.C_2H_3N_4$ als ein farbloser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in überschüssigem Ammoniak löst.

Aethyldicyandiamid $C_4H_8N_4 = C_2H_3(C_2H_5)N_4$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Aethylcyanamid (CLOEZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 96). — Fest; destillirt unzersetzt über 100°. Schwache Base. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Schuppen und löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol.

Dicyandiamidin $C_2H_6N_4O = NH:C(NH_2).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Mineralsäuren hinterbleibt ein Salz des Dicyandiamidins (HAAG, *A.* 122, 25). $(CN.NH_2)_2.H_2SO_4 + H_2O = C_2H_6N_4O.H_2SO_4$. Entsteht auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren (H_2SO_4, H_3PO_4) auf Cyanamid, insofern Letzteres zunächst in Dicyandiamid übergeht (BAUMANN, *B.* 6, 1374). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit einem Guanidinsalz. $CO(NH_2)_2 + CH_5N_3 = C_2H_6N_4O + NH_3$ (BAUMANN, *B.* 7, 446). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Guanidin-Carbonat mit 2—2½ Thln. Harnstoff auf 150—160°, löst das Produkt in Wasser und fällt durch Kupfervitriol und Natronlauge das Kupfersalz der Base. Das Kupfersalz zerlegt man mit H_2S (BAUMANN, *B.* 7, 1766). — Krystalle; stark kaustisch. Zieht begierig CO_2 an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BAUMANN, *B.* 7, 1771). Wird von dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salzsäure zu Guanidin oxydirt. Zerfällt beim Digeriren mit Barytwasser in CO_2, NH_3 und Harnstoff (B.). $C_2H_6N_4O + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + CO_2 + 2NH_3$.

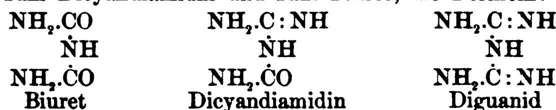
Salze: HAAG. — $C_2H_6N_4O.HCl + ½H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_2H_6N_4O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbrothe Krystalle. — $C_2H_6N_4O.HNO_3$. — $(C_2H_6N_4O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — Das neutrale Carbonat $(C_2H_6N_4O)_2.H_2CO_3$ konnte nicht rein erhalten werden; beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung zerfällt es in CO_2, NH_3 und Guanidin-Carbonat (BAUMANN, *B.* 7, 1768). Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reagirt stark alkalisch. Das Dicarbonat $C_2H_6N_4O.H_2CO_3$ wird erhalten durch Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes (B.). Schwer lösliches Krystallpulver. 1 Thl. löst sich in 50 Thln. Wasser von 18°. Fängt schon unter 50° an sich zu zersetzen. — $(C_2H_6N_4O)_2.C_2H_2O_4$. — $Cu(C_2H_5N_4O)_2$. Versetzt man die Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Kupfervitriol und Natronlauge, so scheiden sich bald rosenrothe Krystalle der Kupferverbindung aus (Charakteristische Reaktion auf Dicyandiamidin). Sehr wenig löslich in Wasser.

Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) $C_2H_6N_4S = NH:C(NH_2).NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ mit Thioharnstoff auf 100—110°. $3CS(NH_2)_2 + CSCl_2 = C_2H_6N_4S + H_2S + CSCl_2$ … $C_2H_6N_4S + CS + 2HCl$. Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Erhitzen von (3 Mol.) Thioharnstoff mit 1 Mol. PCl_3 auf 100° (RATHKE, *B.* 11, 962). — Die freie Base wird aus dem Oxalat mit Baryt erhalten. Sie bildet kleine, monokline Krystalle (aus Wasser). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Geht beim Erhitzen über 100° in das isomere Rhodanwasserstoffguanidin über. $NH.C(NH_2).NH.CS.NH_2 = NH.C(NH_2)_2.HCNS$. Die wässrige Lösung der Base oder ihrer Salze giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Schwefelsilber. Thiodicyandiamidin zerfällt bei dieser charakteristischen Reaktion (namentlich unter Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung) quantitativ in H_2S und Dicyandiamid. $C_2H_6N_4S = H_2S + C_2H_4N_4$.

$C_2H_6N_4S.HCl$. Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt neutral. Giebt mit $PtCl_4$ einen amorphen Niederschlag. — $2C_2H_6N_4S.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Kleine Krystallkörner, schwer löslich in kaltem Wasser. Reagirt sauer.

Diguanid $C_2H_7N_5 = NH:C(NH_2).NH.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiodicyandiamidin, bei der Einwirkung von $CSCl_2$ oder PCl_3 auf Thioharnstoff (RATHKE, *B.* 11, 967). Beim Digeriren von Cyanamid mit Guanidinsalzen (RATHKE, *B.* 12, 776). $CN.NH_2 + CH_5N_3 = C_2H_7N_5$. — Das Kupfersalz entsteht beim Erhitzen von Dicyandiamid mit ammoniakalischer Kupferlösung. $C_2H_4N_4 + NH_3 = C_2H_7N_5$ (HERTH, *M.* 1, 91). — *Darstellung.* Man sättigt wässriges Ammoniak (von 20%) mit $Cu(OH)_2$ und dann mit Dicyandiamid und erhitzt die Lösung 8—10 Stunden lang auf 105—110°. Beim Erkalten

scheidet sich die Kupferverbindung rein aus (HERTH). Das Kupfersalz zerlegt man in s saurer Lösung mit H_2S. Die freie Base wird aus dem Sulfat mit Baryt erhalten (RATHKE, *B.* 1 — Die freie Base und ihr kohlensaures Salz sind amorph und reagiren stark al Zweisäurige Base. Ein Atom Wasserstoff in Diguanid kann durch Kupfer v werden; das Kupferdiguanid verhält sich wie eine einsäurige Base. Diguanid s naher Beziehung zum Dicyandiamidin und zum Biuret; die Formeln:



Biuret	Dicyandiamidin	Diguanid
$NH_2.CO$	$NH_2.C:NH$	$NH_2.C:NH$
NH	NH	NH
$NH_2.CO$	$NH_2.CO$	$NH_2.C:NH$

leiten sich von einander ab durch den successiven Austausch von O gegen NH. 3 Körpern gemeinsam ist die Fähigkeit, mit Kupfervitriol und Natron rothe Verbin zu liefern.

Salze: RATHKE. — Das salzsaure Diguanid krystallisirt in Nadeln. Es löst sich se in Wasser. — $C_2H_7N_5.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $C_2H_7N_5.H_2SO_4$ Rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser. — Diguanidkupfer $(C_2H_6N_5)_2Cu + 2H_2O$ rothe, quadratische Blättchen, kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser amaranthrother Farbe. Löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Reagirt stark alkalis Salze reagiren neutral; sie sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich (namentlich das sie krystallisiren aus heifsem Wasser in rosenrothen Nadeln. Man erhält dieselben durch von Diguanidsalzen mit Kupferoxyd oder durch Versetzen von Diguanidsalzen mit Kup und NH_3. Die Säure kann den Diguanidkupfersalzen nicht durch NH_3, sondern nu Natron oder Baryt entzogen werden. — $[(C_2H_6N_5)_2Cu]_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Kleine carminrothe Unlöslich in kaltem Wasser, nicht leicht löslich in verdünnten Säuren. Aus der Lö verd. Schwefelsäure krystallisirt Diguanidsulfat $C_2H_7N_5.H_2SO_4$ (HERTH).

Amidodicyansäure $C_2H_3N_3O = CO\langle{NH \atop NH}\rangle C:NH$. *Bildung.* Beim Koch Dicyandiamid mit Barytwasser: $C_2H_4N_4 + H_2O = C_2H_3N_3O + NH_3$; durch Stehe einer Lösung von Kaliumcyanat mit Cyanamid: $KCNO + CN.NH_2 = K.C_2H_2N$ HALLWACHS, *A.* 153, 295). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Cyanamid und Kaliumcyanat in Wasser, lässt 24 Stunden stehen, dann zerstört man durch Erwärmen i dünnter Salpetersäure das freie Cyanat und fällt mit $AgNO_3$ amidodicyansaures Silber.

Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie zerlegt Carbonate. Fängt sch 100° an sich zu zersetzen. Beim Erwärmen mit wässriger Schwefelsäure (1 Vol. 2 Vol. H_2O) auf 60—70° geht sie in Biuret über (BAUMANN, *B.* 8, 709). C_2H_3 $H_2O = C_2H_5N_3O_2$.

$Na.C_2H_2N_3O$. — $K.C_2H_2N_3O$. Rinden. — $Ba(C_2H_2N_3O)_2 + 3H_2O$. Aeufserst leicht in Wasser, wenig löslich in heifsem, absoluten Alkohol. — $Cu(C_2H_2N_3O)_2 + 4H_2O$. himmelblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung scheid Kochen ein dunkelgrünes Pulver $Cu.C_2HN_3O + 2H_2O$ aus, das sich nicht in Was nur schwer in kalter Essigsäure löst. (Charakteristische Reaktion.) — $Ag.C_2H_2N_3O$. Fa amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, le NH_3. Scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung in kleinen Nadeln aus.

Melamin (Cyanuramid) $C_3H_6N_6 = (CN.NH_2)_3 = NH:C\langle{NH.CNH \atop NHC.NH}\rangle NH$(?) (N *B.* 9, 247). Cyanamid wandelt sich beim Erhitzen in Dicyandiamid um. Erhitz Letzteres stärker, so entwickelt es NH_3 und bildet Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* 331). Die alkylirten Cyanamide wandeln sich dagegen vorzugsweise leicht in di fachen Condensationsprodukte (alkylirte Melamine) um (HOFMANN, *B.* 3, 266). — Kochen von Melam mit Kalilauge (LIEBIG, *A.* 10, 18; 53, 342). $C_6H_9N_{11} + 6$] $C_3H_6N_6 + 3CO_2 + 5NH_3$. Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 150° geht Melam fas ständig in Melamin über. $C_6H_9N_{11} + NH_3 = 2C_3H_6N_6$ (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, Beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit conc. Ammoniak auf 160° entsteht R melamin (PONOMAREW, *Ж* 8, 215). Dasselbe Salz erhält man bei raschem Erhitz Rhodanammonium auf 260° (CLAUS, *B.* 9, 1915). — Beim Erhitzen von Guanidinca mit gleich viel Phenol und etwas Wasser zuerst auf 100° und dann auf 160° (im Kolben) entsteht Melamin (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 235). — Cyanmelamidin (s zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in HCy und Melamin. $C_7H_{15}N_{13}O = 2C$ $+ CNH + H_2O$ (BYK, *J. pr.* [2] 20, 346). — *Darstellung.* Man kocht 6—7 Stunde 20 g Melam mit 100 g KOH und 1 Liter Wasser, filtrirt vom unzersetzten Melam ab un dampft das Filtrat (CLAUS, *A.* 179, 121). — Man erwärmt ½ Stunde lang 1 Thl. Mel 6 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. Den

schlag kocht man mit Wasser, dann krystallisirt beim Erkalten der abfiltrirten Lösung Melaminsulfat (JÄGER, *B.* 9, 1554). — Rhombenoktaëder. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem, concentrirtem Glycerin (DRECHSEL). Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt Mellon. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure in NH_3 und Ammelid. Verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure erst in Ammelin, dann in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (KNAPP, *A.* 21, 256). Bildet beim Schmelzen mit Aetzkali Kaliumcyanat und Mellonkalium. Bromäthyl wirkt bei 105° nicht auf Melamin ein; erhitzt man Melamin mit Bromäthyl (oder Jodäthyl) und Wasser auf 105°, so bildet sich Bromwasserstoffmelamin und Alkohol (CLAUS). — Kräftige, einsäurige Base; fällt CuO, ZnO, MnO u. s. w. aus ihren Salzen.

Salze: LIEBIG, *A.* 10, 21. — $C_3H_6N_6.HCl$ (LIEBIG, *A.* 26, 187). Nadeln. Hält $\frac{1}{2}H_2O$; unlöslich in Alkohol (BYK, *J. pr.* [2] 20, 345). — $(C_3H_6N_6)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 332). Feine, kurze Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (JÄGER, *B.* 9, 1555) und, nach dem Trocknen bei 130—140°, $\frac{1}{2}H_2O$ (BYK); — $C_3H_6N_6.H_2SO_4$. Kurze, rhombische Prismen; geht beim Lösen in Wasser in das neutrale Salz über (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 237). — $(C_3H_6N_6)_2.C_2H_2O_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Rhodanwasserstoffmelamin $C_3H_6N_6.CNSH$. Entsteht bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 250°, bis die Masse fest wird (CLAUS, *B.* 9, 1915). Prismatische Krystalle. Löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Dasselbe Salz bildet sich beim Erhitzen von 4 g Perthioschwefelcyan mit 45 ccm starkem Ammoniak auf 160° (PONOMAREW, *Z.* 8, 215). Wenig löslich in kaltem Wasser.

Melaminsilbernitrat $C_3H_6N_6.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag (LIEBIG). Löslich in kochendem Wasser und in NH_3 (BYK, *J. pr.* [2] 20, 343). Kocht man den Niederschlag mit überschüssiger, concentrirter Silberlösung, so löst er sich auf, und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung $C_3H_6N_6.2AgNO_3$ in Nadeln (ZIMMERMANN, *B.* 9, 289). Dieses Disilbernitrat wandelt sich, beim Uebergiefsen mit NH_3, in ein amorphes Pulver $C_3H_4Ag_2N_6$ um (ZIMMERMANN).

Trimethylmelamin $C_6H_{12}N_6 = (CN.NHCH_3)_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Das Methylcyanamid geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol rasch in Trimethylmelamin über (HOFMANN, *B.* 3, 264). — Feine Prismen. Reagirt stark alkalisch. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $C_6H_{12}N_6.2HCl.PtCl_4$. Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Hält $3H_2O$, die bei 100° entweichen (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Triäthylmelamin $C_9H_{18}N_6 = (CN.NH.C_2H_5)_3 = NH:C\begin{matrix}N(C_2H_5).C(:NH)\\N(C_2H_5).C(:NH)\end{matrix}N.C_2H_5$ (NENCKI, *B.* 9, 1010). *Bildung.* Bei mehrmaligem Eindampfen einer wässrigen Lösung von Aethylcyanamid auf dem Wasserbade (HOFMANN, *B.* 2, 602). Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. — Geht beim Aufkochen mit Salzsäure in Triäthylammelin $C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$ über und zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in NH_3 und Cyanuräther $Cy_3(OC_2H_5)_3$ (HOFMANN, *B.* 3, 265). — $C_9H_{18}N_6.2HCl.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser.

Triisoamylmelamin $C_{18}H_{36}N_6 = (CN.NH.C_5H_{11})_3$. Zäher, stark alkalischer Syrup, unlöslich in Wasser (HOFMANN, *B.* 3, 264). — $C_{18}H_{36}N_6.2HCl.PtCl_4$.

Triäthylidenmelamin $C_3N_6(C_2H_4)_3$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Cyanamid — s. S. 231.

Formomelamin (?) $C_4H_6N_6O = C_3H_5(CHO)N_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxaläther mit Cyanamid auf 110—120° (MULDER, *B.* 7, 1634). Schwach gelb gefärbt. Zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei längerem Kochen mit Wasser. Unlöslich in Wasser.

Melidoessigsäure $C_4H_6N_4O_2 = (CN)_2N_2H_3.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cyanamid mit Chloressigsäureester und Natriumalkoholat. $2CN.NH_2 = CN.NHNa + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na = (CN)_2N_2H_3.CH_2.CO_2Na + NaCl + C_2H_5O.C_2H_5$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 332). — *Darstellung.* Die Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit der Lösung von 10 g Cyanamid in 20 ccm absol. Alkohol versetzt und dann mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers vermischt. Man giefst die Flüssigkeit vom Niederschlage ab und giebt zu Letzterem eine Mischung von 15 g Chloressigester und 5 g Cyanamid in 20 ccm Alkohol. Das Gemenge wird einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann in Wasser und etwas Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig siedendem Wasser und vermischt die Lösung mit dem gleichen Volum conc. Salzsäure. Hierdurch wird salzsaure Melidoessigsäure gefällt.

Melidoessigsäure wird aus der kalten salzsauren Verbindung durch NH_3 als amorpher Niederschlag gefällt; bei Siedehitze ist die Fällung krystallinisch. Unlöslich in Alkohol

und Aether. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich löslich in kochendem und daraus in Blättchen oder Täfelchen, bei sehr langsamem Erkalten, in Nadeln krystallisirend. Leicht löslich in festen Alkalien, Barytwasser und Mineralsäuren, nicht löslich in NH_3 und Essigsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak. Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen.

Das Kalisalz ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und in conc. Kalilauge. Zieht äuſserst rasch Kohlensäure an. — $C_5H_8N_6O_2.HCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heiſsem. Fast unlöslich in conc. Salzsäure. — $C_5H_8N_6O_2.HNO_3 + H_2O$. Rautenförmige Täfelchen. Leicht löslich in heiſsem Wasser. — $C_5H_8N_6O_2.AgNO_3 + H_2O$. Feine Nädelchen, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem. — $(C_5H_8N_6O_2)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Groſse, dicke, prismatische Krystalle.

Cyanmelamidin $C_7H_{15}N_{13}O$ — s. S. 405.

Melam $C_6H_9N_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* 10, 10). $16NH_4.CNS = 2C_6H_9N_{11} + 5(NH_4)_2S + 4CS_2 + 3H_2S$. — *Darstellung.* Man erhält um so mehr Melam, je rascher und je höher das Rhodanammonium erhitzt wird. Man erhitzt dasselbe in einer Retorte (im Metallbade) auf 300°, so lange noch Dämpfe entweichen (CLAUS, *A.* 179, 118).—Körniges Pulver, unlöslich in Wasser. Indifferent. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. — Löst sich in kochender, mäſsig starker Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (Reinigen des Melams.) Wird das Melam anhaltend mit Kalilauge gekocht, so scheidet sich beim Concentriren der Lösung Melamin aus, während Ammelin gelöst bleibt und aus der Lösung durch Essigsäure gefällt werden kann. Beim Schmelzen mit Kali liefert Melam Kaliumcyanat. — Erwärmt man Melam mit conc. Schwefelsäure auf 100°, so geht es in Melamin (und Ammelin?) über, erhitzt man auf 150°, so erhält man Melanurensäure (JÄGER, *B.* 9, 1554). Beim Kochen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure werden NH_3 und Ammelin gebildet. Beim Kochen mit conc. Salpetersäure entsteht Cyanursäure.

Ammelin $C_3H_5N_5O = NH:C\langle{NH.CO \atop NH.C(NH)}\rangle NH$ (?) (NENCKI, *B.* 9, 247). *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Melam mit conc. Kalilauge oder mit Salzsäure (LIEBIG, *A.* 10, 24). $C_3H_6N_6 + H_2O = C_3H_5N_5O + NH_3$. — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Löslich in Kalilauge und daraus durch Essigsäure oder Ammoniaksalze fällbar. — Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. Spaltet sich beim Lösen in warmem Vitriolöl in NH_3 und Melanurensäure. Geht bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in NH_3 und Ammelid und zuletzt in Cyanursäure über (KNAPP, *A.* 21, 255). Verbindet sich mit Mineralsäuren; die Salze werden aber durch Wasser theilweise zersetzt, unter Abscheidung von Ammelin.

$C_3H_5N_5O.HNO_3$. Lange, quadratische Säulen (L.). Nadeln (BYK, *J. pr.* [2] 20, 347). — $C_3H_5N_5O.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Die Lösung des Ammelins in conc. Ammoniak giebt mit $AgNO_3$ einen pulvrigen Niederschlag $Ag.C_3H_4N_5O$ (LAURENT, GERHARDT, *Berz. Jahresb.* 27, 72). Der pulvrige Niederschlag hat die Formel $C_3H_5N_5O.Ag(OH)$. Leicht löslich in Ammoniak (BYK).

Triäthylammelin $C_9H_{17}N_5O = C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Triäthylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 2, 604). — Syrup. — $(C_9H_{17}N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Melanurensäure (vrgl. Ammelid) $C_3H_4N_4O_2 = NH:C\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Melam oder Ammelin mit conc. Schwefelsäure (LIEBIG, *A.* 10, 30; GABRIEL, *B.* 8, 1166; JÄGER, *B.* 9, 1556). Bei der langsamen Destillation von Harnstoff (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 54, 371; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 93; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 289). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf NH_3 (BOUCHARDAT, *A.* 154, 355). Beim Erhitzen von Cyanamid mit Bromcyan auf 100° (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 250). — Kreideähnliches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Ammoniak und Säuren. Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Cyanursäure. Geht beim Erhitzen in einem Strome feuchter Kohlensäure in Cyanamid über (DRECHSEL). Verbindet sich leicht mit Säuren, gut krystallisirte Salze bildend (GABRIEL, JÄGER).

$C_3H_4N_4O_2.HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $C_3H_4N_4O_2.HNO_3$. Glänzende Schuppen. — $Ag.C_3H_3N_4O_2$. *Bildung.* Wird durch Fällen einer Lösung von Melanurensäure in conc. NH_3 mit $AgNO_3$ erhalten (LAURENT, GERHARDT). Aus der Lösung von Melanurensäure in verdünnter Kalilauge wird durch $AgNO_3$ ein Salz $Ag_2.C_3H_2N_4O_2$ (?) gefällt (LIEBIG, *A.* 95, 266).

Melanurensäureäther (?). Die Amidocyanursäureäther $C_3H_2(CH_3)_2N_4O_2$ und $C_3H_2(C_2H_5)_2N_4O_2$ (S. 694) sind vielleicht als Melanurensäureäther zu betrachten.

Thiomelanurensäure $C_3H_4N_4S_2$ — s. S. 705.

Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. Nach LIEBIG (*A.* 10, 30) soll bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Melam oder Ammelin Ammelid entstehen. Uebereinstimmende Versuche von GABRIEL und JÄGER führten zum Resultat, dass bei dieser Reaktion kein Körper $C_6H_9N_9O_3$, sondern Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ gebildet wird, identisch mit dem Zersetzungsprodukte des Harnstoffes in der Hitze.

Eine andere Bildungsweise des Ammelids $C_6H_9N_9O_3$ besteht im Erhitzen von salpetersaurem Ammelin, bis die anfangs breiig gewordene Masse wieder fest wird (LIEBIG; KNAPP, *A.* 21, 244). Dieses Produkt bildet ein weifses Pulver, das sich nicht in Wasser löst, aber leicht in Säuren und Kali, sehr wenig in NH_3 (Melanurensäure löst sich leicht in NH_3. LIEBIG, *A.* 95, 266). Bei anhaltendem Kochen mit Säuren zerfällt es in NH_3 und Cyanursäure. Das Ammelid giebt mit HCl oder H_2SO_4 keine krystallisirte Verbindung (KNAPP). Aus der salpetersauren Lösung werden gar keine oder undeutliche Krystalle erhalten (GABRIEL). (Unterschied von Melanurensäure). — Mit $AgNO_3$ erhielt KNAPP Krystalle der Verbindung $C_6H_9N_9O_3.2AgNO_3$. Durch NH_3 wird daraus ein Niederschlag $Ag_2.C_6H_7N_9O_3$ gefällt, der sich leicht in NH_3 und in HNO_3 löst.

Mellonkalium zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge zunächst in Cyamelursäure, deren Kaliumsalz auskrystallisirt, und in Ammelid, welches aus dem Filtrate vom cyamelursauren Kalium durch Salmiak ausgefällt werden kann (HENNEBERG, *A.* 73, 246; LIEBIG, *A.* 95, 269). Durch weiteres Kochen mit Kalilauge zerfällt das Ammelid in Melanurensäure und NH_3. — $C_6H_9N_9O_3 + H_2O = 2C_3H_4N_4O_2 + NH_3$. Dieses Ammelid spaltet sich schliefslich in NH_3 und Cyanursäure. Mit $AgNO_3$ giebt es die Verbindung $C_6H_9N_9O_3.2AgNO_3$.

Ammelid $C_6H_9N_9O_3$ ist noch in folgenden Reaktionen beobachtet worden:

1) Beim Erhitzen von Isuretin CH_4N_2O über den Schmelzpunkt (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 300). Das Präparat hatte die von LIEBIG angegebenen Eigenschaften. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure lieferte es Cyanursäure.

2) Beim Uebergiefsen von Cyanamid mit wenig Schwefelsäure von 65% (BAUMANN, *B.* 6, 1373). $6CN.NH_2 + 3H_2O + 3H_2SO_4 = C_6H_9N_9O_3 + 3(NH_4)_2SO_4$. Es wird nur ein kleiner Theil Cyanamid in Ammelid übergeführt. Wendet man überschüssige Schwefelsäure an, so entsteht überhaupt kein Ammelid, sondern Harnstoff und Dicyanamid.

3) Durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Jodcyan auf 140—150° erhielt POENSGEN (*A.* 128, 339) ein unlösliches, amorphes Pulver, das er für Cyanharnstoff $C_2H_3N_3O$ erklärte. HALLWACHS (*A.* 153, 294) und besonders SCHMIDT (*J. pr.* [2] 5, 36) zeigten aber, dass Cyanharnstoff mit Ammelid identisch ist. $3C_2H_3N_3O = C_6H_9N_9O_3$. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Säure wird „Cyanharnstoff" in Cyanursäure übergeführt.

Chlorocyanamid $C_3H_4ClN_5 = NH:C\begin{matrix}N=CCl\\NH-C(:NH)\end{matrix}NH$ (NENCKI, *B.* 9, 237). *Bildung.* Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Cyanurchlorid (LIEBIG, *A.* 10, 43; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 90; 20, 98). $C_3N_3Cl_3 + 4NH_3 = C_3H_4ClN_5 + 2NH_4Cl$. — Pulver, wenig löslich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in HCl, NH_4Cl und Mellon. Löst sich beim Erwärmen in verdünnter Kalilauge, dabei in HCl und Ammelin (?) zerfallend. $C_3H_4ClN_5 + H_2O = HCl + C_3H_5N_5O$.

Mellon $C_6H_3N_9 = [(CN)_2.NH]_3$. *Bildung.* Bei sehr gelindem Glühen von Pseudoschwefelcyan, Rhodanquecksilber, Rhodanammonium, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Chlorcyanamid, Cyanamid (LIEBIG, *A.* 10, 4; 50, 342; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 85; VÖLCKEL, *P.* 61, 375). In den meisten (oder allen?) der oben angeführten Fälle entsteht zunächst Melam, und dieses zerfällt weiter in NH_3 und Mellon. $C_6H_9N_{11} = C_6H_3N_9 + 2NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt Chlorcyanamid, so lange noch HCl und NH_4Cl entweichen; man erhitzt Ammelin oder Ammelid, bis kein NH_3 mehr entweicht.

Gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien. Zerfällt beim Glühen in Stickstoff, Cyan und Blausäure. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Mellonkalium. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Cyanilsäure $C_3H_3N_3O_3$ und NH_3.

Mellonwasserstoff $C_9H_3N_{13}$. *Bildung.* Mellonkalium entsteht beim Kochen von Mellon mit Kalilauge: $3C_6H_3N_9 + 6KOH = 2C_9K_3N_{13} + NH_3 + 6H_2O$; beim Schmelzen von Rhodankalium mit Melam, Mellon, $SbCl_3$. $13KCNS = K_3C_9N_{13} + 5K_2S + 4CS_2$ (LIEBIG). *Darstellung.* Man schmilzt in einer Porzellanschale 7 Thle. KCNS und giesst allmählich

3 Thle. frisch geschmolzenes Antimonchlorür $SbCl_3$ ein. Die ausbrechende Flamme wird jedesmal durch Aufstülpen einer Schale erstickt. Die erhaltene, rothbraune Masse zerreibt man und erhitzt sie unter Umrühren so lange in einem eisernen Tiegel, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons sich in der breiartig erweichten Masse am Boden gesammelt hat. Dann kocht man die Masse mit Wasser aus, filtrirt, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, filtrirt und lässt erkalten. Die Krystalle von Mellonkalium werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 271). — Man erhitzt Melam, bis Gasentwickelung aufhört, und schmelzt den Rückstand mit Potasche. Das Produkt wird aus Wasser, unter Zusatz von etwas Essigsäure, umkrystallisirt (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29). — Die freie Mellonwasserstoffsäure ist nur in wässriger Lösung bekannt. Diese Lösung reagirt stark sauer, zerlegt Carbonate, zersetzt sich aber beim Concentriren, selbst im Vacuum, unter Abscheidung von Flocken (LIEBIG, *A.* 95, 270). Kocht man Mellonkalium mit Kalilauge, so zerfällt es zunächst in Cyamelursäure, Ammelid und NH_3; dann spaltet sich das Ammelid in NH_3 und Melanurensäure und zuletzt in Cyanursäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Mellonkalium in NH_4Cl, KCl und Cyanursäure zerlegt. Mellonwasserstoff ist eine dreibasische Säure (LIEBIG, *A.* 95, 273).

$K_3.C_9N_{13} + 5H_2O$. Sehr feine, seidenglänzende Nadeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2,67 Thle. trocknes Mellonkalium. Weit leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Entwickelt beim Erhitzen Stickstoff und Cyan und hinterlässt Cyankalium. — $K_2H.C_9N_{13}$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer warmgesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Volum conc. Essigsäure. — Schiefrhombische Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in neutrales und Monokaliumsalz. — $KH_2.C_9N_{13}$. Kreideartiger Niederschlag, der erhalten wird durch Eingießen einer mäßig verdünnten Lösung des neutralen Salzes in warme, verdünnte Salzsäure. — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem mit saurer Reaktion; leicht löslich in Kaliumacetat. — $Ca_3(C_9N_{13})_2 + 4H_2O$ (LIEBIG, *A.* 50, 362). — $Ba_3(C_9N_{13})_2 + 6H_2O$. Dicker Niederschlag, löslich in viel heißem Wasser und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend (*A.* 50, 362). — Das Quecksilbersalz bildet einen feinkörnigen Niederschlag, der sich leicht in verdünnter Blausäure löst. — $Cu_3(C_9N_{13})_2 + 5H_2O$. Grüner Niederschlag (*A.* 50, 363). — $Ag_3.C_9N_{13}$. Weißer Niederschlag. Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von Silber und Paracyan.

Cyamelursäure $C_6H_3N_7O_3 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Mellonkalium zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in cyamelursaures Kalium und Ammoniak (HENNEBERG, *A.* 73, 235). $2K_3.C_9N_{13} + 3KHO + 6H_2O = 3K_3.C_6N_7O_3 + 5NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt Melam, so lange noch Gase entweichen, und löst den Rückstand in heißer, concentrirter Kalilauge (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 30). — Die freie Säure kann durch Fällen des Kaliumsalzes mit Salzsäure erhalten werden. Sie bildet ein weißes Pulver, löslich in 420 Thln. Wasser von 17°. Starke, dreibasische Säure, zerlegt Carbonate. Geht beim Kochen mit Salpetersäure in Cyanursäure (oder Cyanilsäure?) über. Liefert beim Erhitzen Cyansäure, Cyanursäure und hinterlässt Mellon.

$K_3.C_6N_7O_3 + 3H_2O$ (LIEBIG, *A.* 95, 281). Lange Nadeln. Löslich in 7,4 Thln. Wasser von 18°, in 1—2 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. — $KH_2.C_6N_7O_3 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure erhalten. — Dünne Blättchen. Reagirt sauer. — $Ba_3(C_6N_7O_3)_2 + H_2O$ (bei 120°) Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_3.C_6N_7O_3$. Käsiger, amorpher Niederschlag.

Cyanphosphor $P(CN)_3$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von Cyansilber mit Phosphorchlorür PCl_3 auf 130—140° (HÜBNER, WEHRHANE, *A.* 123, 279). Der gebildete Cyanphosphor wird aus dem Oelbade im Kohlensäurestrome abdestillirt. — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 200°. Entzündet sich schon bei Berührung mit einem erwärmten Glasstabe. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, PCl_3, CS_2 und Aether. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Blausäure und phosphorige Säure. Setzt sich mit Alkoholen um in HCy und Phosphorigesäureester.

Cyanäthylphosphid $C_2H_5.P.HCN$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer ätherischen Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf 100° (DARMSTÄDTER, HENNINGER, *B.* 3, 179). $CNCl + PH_3 + (C_2H_5)_2O = C_2H_5.PHCN + HCl + C_2H_6O$. — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 49—50°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Rhodanphosphor $P(CNS)_3$. *Darstellung.* Man mengt 5 Thle. Rhodanblei mit gleich viel Sand, giebt 1 Thl. PCl_3 hinzu und destillirt das Produkt ab (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 349). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen. Fängt bei 260—270° zu kochen an und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abgabe von CS_2. Spec. Gew. = 1,625 bei 18°. Löslich in Alkohol,

Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, CS_2. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt in phosphorige Säure und Rhodanwasserstoff.

Rhodanarsen $As(CNS)_3$. *Darstellung.* Entsteht in sehr kleiner Menge aus $AsCl_3$ und Rhodanblei (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 351). — Krystalle. Völlig unlöslich in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, Chlorschwefel, Ligroïn. Zerfällt mit Wasser in arsenige Säure und Rhodanwasserstoff.

Rhodansilicium $Si(CNS)_4$. *Darstellung.* Man übergiefst 65 Thle. Rhodanblei mit 18 Thln. Chlorsilicium und destillirt das Produkt (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 343). — Lange, farblose Prismen. Schmelzp.: 142°; siedet unzersetzt gegen 300°. Unlöslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6. Löslich in einer Lösung von Rhodanwasserstoff in Benzol. Der erhitzte Dampf entzündet sich an der Luft und brennt mit violetter Flamme. Färbt Papier, Kork, die Haut u. s. w. roth. Zersetzt sich mit Wasser ruhig in Kieselerde und Cyanwasserstoff. Trocknes Ammoniakgas scheint nicht einzuwirken. Mit absolutem Alkohol entsteht sehr rasch Kieselsäureester und Rhodanwasserstoff.

E. Derivate der Kohlensäure.

I. Kohlensäure. Das Hydrat der Kohlensäure CH_2O_3 ist unbekannt. Der Formel nach bildet diese Säure das erste Glied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$. Die Kohlensäure weicht aber in ihrem Verhalten mehrfach von den homologen Säuren ab. Während letztere zweiatomig-einbasische Säuren sind, verhält sich die Kohlensäure, den Basen gegenüber, durchaus wie eine zweibasische Säure. Sie bildet neutrale $Mé_2CO_3$, saure $MéH.CO_3$ und Doppelsalze $MéMé_1.CO_3$. Die Salze der Kohlensäure pflegen in der Mineralchemie abgehandelt zu werden. Wir haben es in der organischen Chemie nur mit den Kohlensäureestern zu thun.

Kohlensäureester $R_2.CO_3$. Man unterscheidet neutrale Ester $R_2.CO_3$ und saure Ester $RH.CO_3$. Die neutralen Kohlensäureester bilden sich bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbercarbonat (CLERMONT, *A.* 91, 375); bei der Einwirkung von Natrium, Kalium (ETTLING, *A.* 19, 17) oder von Natriumalkoholat (GEUTHER, *Z.* 1868, 656) auf Oxalsäureester. $C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2$. Mit trocknem Natriumalkoholat wird sehr Kohlensäureester erhalten, weil bei Anwendung von alkoholhaltigem Material daneben kohlensaures und oxalsaures Natron, sowie viel Aether, gebildet werden. 1 Mol. C_2H_5NaO vermag bis zu 4 Mol. Oxalester in CO und Kohlensäureester zu zerlegen. Mit 1 Mol. trocknem Kaliumäthylat werden sogar bis zu 6 Mol. Oxalester zerlegt (CRANSTON, DITTMAR, 1870, 4). — Die Kohlensäureester werden am besten dargestellt durch Eintropfeln von Chlorameisensäureester in Natriumalkoholate (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 353; ROESE, *A.* 205, 230). Für den Kohlensäureäthylester $(C_2H_5)_2CO_3$ sind noch folgende Bildungsweisen bekannt, welche gewiss auch bei den homologen Estern ausführbar sein werden: 1) Eine Lösung von Chlorcyan in absolutem Alkohol hält, nach einigen Tagen, Kohlensäureester, Carbaminsäureester und etwas Chloräthyl; gleichzeitig fällt NH_4Cl aus. $3C_2H_5.OH + CNCl = CO_3(C_2H_5)_2 + C_2H_5Cl + NH_3$ (WURTZ, *A.* 79, 286). — 2) Beim Glühen von ätherschwefelsaurem Kalium mit äthylkohlensaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1851, 512). $C_2H_5.SO_4K + C_2H_5.CO_3K = CO_3(C_2H_5)_2 + K_2SO_4$. — 3) Orthoameisenäther wird von Brom schon in der Kälte zerlegt (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 165). $2CH(OC_2H_5)_3 + Br_2 = (C_2H_5)_2CO_3 + CHO_2.(C_2H_5) + 2C_2H_5Br + C_2H_5(OH)$.

Methylester $(CH_3)_2.CO_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Bleioxyd (COUNCLER, *B.* 13, 1698). Siedep.: 90,6° (corr.) (ROESE, *A.* 205, 231); 90° bei 732 mm (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 357). Spec. Gew. = 1,069 bei 22° (C.), 1,065 bei 17° (R.). Erstarrt unter 0° zu eisähnlichen Krystallen, die bei + 0,5° schmelzen (C.). Unlöslich in Wasser.

Perchlormethylester $(CCl_3)_2.CO_3$. *Darstellung.* Durch Chloriren des Methylesters in der Sonne (COUNCLER). — Erstickend riechende Krystalle. Schmelzp.: 78—79°. Destillirt unzersetzt.

Aethylester $(C_2H_5)_2CO_3$. Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 125,8° (corr.). Spec. Gew. = 0,9780 bei 20° (KOPP, *A.* 95, 325); Siedep.: 126—126,4° bei 748,2 mm; Spec. Gew. = 0,9762 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 21). Brechungsvermögen: SCHRAUF, *J.* 1868, 117. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 120° in Aether und äthylkohlensaures Natrium (GEUTHER, *Z.* 1868, 656). $3CO_3(C_2H_5)_2$

$+ 2Na = CO + 2C_2H_5.CO_3Na + 2(C_2H_5)_2O$. — Liefert beim Erwärmen mit Brom Bromäthyl und Bromal, neben CO_2 (LADENBURG, WICHELHAUS). — Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und bei 180° Harnstoff $CO(NH_2)_2$ (NATANSON, *A.* 98, 287). PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $(C_2H_5)_2CO_3 + PCl_5 = C_2H_5Cl + ClCO_2.C_2H_5 + POCl_3$ (GEUTHER, *A.* 205, 247).

Tetrachlorkohlensäureester $C_5H_6Cl_4O_3 = CO_3(C_2H_3Cl_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in Kohlensäureester, zuletzt bei 70—80° (CAHOURS, *A.* 47, 293). — Flüssig. Unlöslich in Wasser; nicht unzersetzt flüchtig.

Perchlorkohlensäureester $C_5Cl_{10}O_3 = CO_3(C_2Cl_5)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Chloriren von Kohlensäureester im Sonnenlicht (CAHOURS). — Nadeln. Schmelzp.: 85—86° (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 26, 759). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in CO_2, Chlorkohlenstoff und Trichloracetylchlorid. $C_5Cl_{10}O_3 = CO_2 + C_2Cl_6 + CCl_3.COCl$ (M.). — Zerfällt mit wässrigem Kali in HCl, Ameisensäure und Kohlensäure (M.). $C_5Cl_{10}O_3 + 18KOH = 10KCl + 2CHO_2.K + 3K_2CO_3 + 8H_2O$. — Löst sich in Weingeist, dabei theilweise in Kohlensäureester und Trichloressigester übergehend (M.). $C_5Cl_{10}O_3 + 4C_2H_5.OH = CO_3(C_2H_5)_2 + 2C_2Cl_3O_2.C_2H_5 + 4HCl$. — Absorbirt Ammoniakgas unter Bildung von Salmiak und Chlorcarbäthamid; mit wässrigem Ammoniak entstehen Chlorcarbäthamid und chlorcarbäthamsaures Ammoniak.

Chlorcarbäthamid $C_5H_4Cl_7N_3O_2$ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von Perchlorkohlensäureester (oder Perchlorbernsteinsäureester) mit Ammoniakgas in der Kälte (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 26, 760). $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 = C_5H_4Cl_7N_3O_2 + 3NH_4Cl + H_2O$. — Schuppen. Schmelzp.: 138—140°; Siedep.: 260°. Lässt sich bei raschem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali nur in der Wärme Ammoniak.

Chlorcarbäthamsäure $C_5H_4Cl_7NO_5$. *Bildung.* Man erhält das Ammoniaksalz $C_5H_2Cl_7NO_5(NH_4)_2$ durch Digeriren von Perchlorkohlensäureester mit wässrigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Vacuum (MALAGUTI). $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 + 2H_2O = C_5H_2Cl_7NO_5(NH_4)_2 + 3NH_4Cl$. — Das Salz bildet Schuppen, die bei 35—37° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Orthokohlensäureäther $C_9H_{20}O_4 = C(OC_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriumalkoholat. $C(NO_2)Cl_3 + 4NaC_2H_5O = C(OC_2H_5)_4 + 3NaCl + NaNO_2$ (BASSET, *A.* 132, 54). Der Methyläther $C(OCH_3)_4$ existirt nicht (ROESE, *A.* 205, 254). — *Darstellung.* Man übergiefst 40 g Chlorpikrin mit 300 g absolutem Alkohol, erhitzt zum Kochen und trägt, in Portionen von $^1/_2$ g, 24 g Natrium ein. Man destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,925. Scheidet beim Kochen mit alkoholischem Kali Kaliumcarbonat ab. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100° entstehen Kohlensäureester und Borsäureester $(C_2H_5)_2B_4O_7$. — Brom wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt Kohlensäureester, Bromäthyl und wenig Bromal (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 166).

Aethylkohlensäure $C_2H_5.CO_3H$. Nicht im freien Zustande bekannt. — Man erhält das Kaliumsalz $C_2H_5.CO_3H$ beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol (DUMAS, PELIGOT, *A.* 35, 284). Das Salz ist krystallinisch, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Von Wasser wird es zerlegt in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali. Entwickelt beim Glühen brennbare Gase [Aether $(C_2H_5)_2O$]. — Das Natriumsalz $C_2H_5.CO_3Na$ erhält man durch Einleiten von CO_2 in Natriumalkoholat (BEILSTEIN, *A.* 112, 124).

Methyläthylester $C_4H_8O_3 = CH_3.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren von methylkohlensaurem Kalium $CH_3.CO_3K$ mit äthylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *A.* 79, 91). — Beim Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit Natriummethylat oder von Chlorameisensäuremethylester mit Natriumalkoholat (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 354; ROESE). — Siedep.: 109,2° (cor.); spec. Gew. = 1,002 bei 27° (R.).

Propylester $(C_3H_7)_2CO_3$. Siedep.: 168,2° (cor.); spec. Gew. = 0,949 bei 17° (ROESE), = 0,968 bei 22° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Propylorthoäther $C_{13}H_{28}O_4 = C(OC_3H_7)_4$. Siedep.: 224,2° (cor.); spec. Gew. = 0,911 bei 8° (ROESE).

Methylpropylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CO_3.C_3H_7$. Siedep.: 130,8° (cor.); spec. Gew. = 0,978 bei 27° (ROESE).

Normalbutylester $(C_4H_9)_2CO_3$. Siedep.: 207° (cor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9407 bei 0°; = 0,9244 bei 20°; = 0,9111 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 112).

Isobutylorthoäther $C_{17}H_{36}O_4 = C(OC_4H_9)_4$. Siedep.: 244,9° (cor.); spec. Gew. = ... bei 8° (ROESE).

Isobutylester $(C_4H_9)_2.CO_3$. Siedep.: 190° (WÜRTZ, A. 93, 119); 190,3° (cor.); spec. Gew. = 0,919 bei 15° (ROESE).

Methylisobutylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CO_3.C_4H_9$. Siedep.: 143,6° (cor.); spec. Gew. = 0,951 bei 27° (ROESE).

Aethylisobutylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_4H_9$. Siedep.: 160,1° (cor.); spec. Gew. = 0,931 bei 27° (ROESE).

Isoamylester $(C_5H_{11})_2.CO_3$. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 0,9065 bei 15,5° (BRUCE, ... 85, 161); Siedep. 228,7° (cor.); spec. Gew. = 0,912 bei 15° (ROESE).

Aethylisoamylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 182,3° (cor.); spec. Gew. = 0,924 bei 27° (ROESE). Bildet mit PCl_5 Aethylchlorid, $POCl_3$ und Chlorameisensäureisoamylester.

Verbindungen von Kohlensäure mit Säuren. **Carboglykolsäureester** $C_7H_{12}O_6 = C_2H_5O.CO.OCH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glykolsäureäthylester mit Chlorameisensäureester auf 100° (HEINTZ, A. 154, 264). $ClCO_2.C_2H_5 + CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 = (C_2H_5O).CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Daneben entstehen HCl, Glykolid $C_2H_2O_2$ und Kohlensäureester. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 240°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Erden in Alkohol und carboglykolsaure Salze, die aber sehr unbeständig sind und sich leicht in kohlensaures und glykolsaures Salz spalten.

Carbodiglykolsäureäthylester $C_9H_{14}O_7 = CO(OCH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bleibt mit $COCl_2$ gesättigter Glykolsäureäthylester einige Zeit stehen, so scheidet sich Glykolid aus, während Chlorameisenester und Carbodiglykolsäureester gelöst bleiben (HEINTZ, A. 154, 258). I. $CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 + COCl_2 = ClCO_2.C_2H_5 + HCl + \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}{>}O$ (Glykolid); und $2CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 + COCl_2 = CO(OCH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + 2HCl$. Dickflüssig. Siedep.: ...°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Verseifen mit Erden entstehen zunächst Salze der Carbodiglykolsäure, doch zerfallen dieselben äusserst leicht in kohlensaure und glykolsaure Salze.

Kohlenoxyd CO. *Bildung.* Beim Verbrennen von Kohle oder von organischen Substanzen an der Luft; beim Glühen vieler organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen bei Luftabschluss (daher im Leuchtgase); beim Glühen reducirbarer Metalloxyde (ZnO, Fe_2O_3 ...) mit Kohle; Kohlensäure wird in hoher Temperatur von Kohle, Eisen und Zink zu Kohlenoxyd reducirt. Kohlensäure zerfällt bei 1300° zum Theil in CO und Sauerstoff (DEVILLE, *J.* 1863, 31), und ebenso durch den Induktionsfunken (HOFMANN, BUFF, *A.* 113, 140; DEVILLE, *J.* 1865, 61). Beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen entsteht ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure („Wassergas"), wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen: I. $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$. II. $CO_2 + C = 2CO$ (LONG, *A.* 192, 288). Auch beim Durchleiten von CO_2 und H_2S durch eine glühende Röhre entsteht Kohlenoxyd: $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$ (KÖHLER, *B.* 11, 205). Oxalsäure zerfällt beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 in Kohlenoxyd und Kohlensäure. $C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$. Ameisensäure oder Formiate entwickeln mit conc. Schwefelsäure reines Kohlenoxydgas. $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Ebenso gelbes Blutlaugensalz $4KCN.Fe(CN)_2 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$. Bei der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallussäure und Kalilauge tritt Kohlenoxyd auf (CALVERT, CLOËZ, BOUSSINGAULT, *J.* 1863, 289). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit 8—10 Thln. conc. Schwefelsäure (FOWNES, ... 48, 38). Anfangs tritt hierbei etwas schweflige Säure (und CO_2) auf, dann entweicht reines Kohlenoxyd (GRIMM, RAMDOHR, ... 98, 128). — Man erwärmt gleiche Moleküle Glycerin und krystallisirte Oxalsäure auf ...° und erhitzt dann das gebildete Glycerinmonoformin auf ...°. Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen. — Gas. Sehr giftig. Wird auf −29° abgekühltes und unter einem Druck von 300 Atm. befindliches Kohlenoxyd plötzlich ausgedehnt, so verflüssigt es sich (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Spec. Gew. = 0,9674. 1 Vol. Wasser absorbirt bei t° 0,03287 ... 0,0016 32. t + 0,0000164 21. t² Vol. Kohlenoxyd (BUNSEN, *A.* 93, 17). 1 Vol. Alkohol (spec. Gew. = 0,792 bei 20°) absorbirt zwischen 0—25° 0,20443 Vol. CO (CARIUS, *A.* 94, 134). Wasserfreie Blausäure absorbirt in niederer Temperatur lebhaft Kohlenoxyd (BERTAGNINI, *B.* 10, 1122). — Zerfällt bei höherer Temperatur zum Theil in Kohle und Kohlensäure (DEVILLE, *J.* 1864, 128), selbst in Gegenwart von Kohle (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Die gleiche Zerlegung erfolgt langsam durch den elektrischen Funkenstrom; sie ist vollständig, sobald die gebildete Kohlensäure entfernt wird (DEVILLE, *J.* 1865, 61). (Glüh-

hitze wird Kohlenoxyd von Kalium, Natrium und Eisen reducirt. Bei hoher Tem ist das Kohlenoxyd selbst ein kräftiges Reduktionsmittel: es reducirt CuO, Pb((aber nicht ZnO) zu Metallen; die Sulfate der Alkalien und Erden gehen in über u. s. w. (STAMMER, *A.* 80, 243). — Beim Erhitzen von Natriumamid in I oxydgas entsteht Cyannatrium: $NaNH_2 + CO = NaCN + H_2O$ (BEILSTEIN, GEUT 108, 91). Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlorschwefel, Platinchlorür. I bindet sich beim Erwärmen mit festem Aetzkali zu Kaliumformiat: $CO + KHO =$ C (BERTHELOT, *A.* 97, 125). Die Gegenwart von Alkohol befördert die Absorption mit den alkalischen Erden verbindet sich Kohlenoxyd zu Formiaten (BERTHELOT, [3] 61, 463; vrgl. übrigens *Bl.* 5, 1). In höherer Temperatur (160—200°) lagert s an Natriumalkoholate an und erzeugt Säuren $C_nH_{2n}O_2(CH_3ONa + CO = C_2H_3$ Ist dem Alkoholat noch ein Salz beigemengt (Natriumacetat u. s. w.), so entstehen zeitig kohlenstoffreichere Säuren, ungesättigte Säuren und Ketone (gesättigte und sättigte). — Natriumäthyl und CO vereinigen sich zu Diäthylketon $CO(C_2H_5)_2$. — I oxyd verbindet sich mit Hämoglobin. — Kohlenoxyd wird von salzsaurem Kupfer leicht absorbirt (LEBLANC, *J.* 1850, 253).

Spektrum des Kohlenoxyds: CIAMICIAN, *M.* 1, 636.

Nachweis von Kohlenoxyd. In der Gasanalyse wird das Kohlenoxyd durc saure Kupferchlorürlösung absorbirt. — In der Zimmerluft lassen sich kleine I Kohlenoxyd dadurch nachweisen, dass man die Luft durch stark verdünntes Blut mit der Luft schüttelt und dann im Spektralapparat die charakteristischen Absor streifen des Kohlenoxydhämoglobin beobachtet. Auf Zusatz einiger Tropfen Sc ammonium bleiben die Absorptionsstreifen des Kohlenoxydblutes unverändert, w die Streifen des reinen Blutes dadurch verschwinden (VOGEL, *B.* 10, 792; 11, 235 sehr geringem Kohlenoxydgehalt müssen 10 Liter Luft angewendet werden. In i Luft lässt man eine Maus 1—2 Stunden athmen und untersucht dann das Bl Thieres spektroskopisch. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,03 °/₀ CO nach (HEMPEL, *Fr.* 18, 399).

Kohlenoxyd und Metallsalze. $3CO.4Cu_2Cl_2 + 7H_2O$ (oder $CO.Cu_2Cl_2 + 2$ *Bildung.* Beim Einleiten von CO in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in rau Salzsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 352). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verändert sich n der Luft. Zerfällt mit Wasser unter Abscheidung von Cu_2Cl_2.

Carbonylchloroplatinit $CO.PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von D Sesquicarbonylchloroplatinit, bei 250°, im Kohlensäurestrome (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870 — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Lässt sich bei 240° im Kohlensäurestrom limiren. Zerfällt bei 300—400° in Platin und $CO.Cl_2$. Unzersetzt löslich in heißem kohlenstoff CCl_4. Wird von Wasser in CO_2, HCl und Platin zersetzt. Mit Alkohol e Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$. Verbindet sich mit CO bei 150° zu Dicarbonyl- und be zu Sesquicarbonyl-Chloroplatinit. — Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von C(in CCl_4, so scheiden sich hellgelbe Flocken der Verbindung $CO.PtCl_2.2NH_3$ aus. Diese zerset beim Schmelzen und zerfällt mit Wasser in Salmiak, Platin und Kohlensäure (SCHÜTZENB *J.* 1870, 383).

Dicarbonylchloroplatinit $2CO.PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Sesquiverbi wenn man Platinschwamm bei 250° mit Chlor sättigt und dann Kohlenoxyd darüber Wird dies Rohprodukt im Strome von Kohlenoxydgas auf 150° erhitzt, so sublimirt lang Dicarbonylchloroplatinit (SCHÜTZENBERGER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 142°. G 210°, unter Verlust von CO, in Sesquicarbonylchloroplatinit über. Wird von Wasser in CO, CO_2 und HCl zersetzt. — Ammoniak, in eine Lösung der Verbindung in CCl_4 g scheidet einen Niederschlag $2CO.PtCl_2.2NH_3$ aus (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

Sesquicarbonylchloroplatinit $3CO.2PtCl_2$. *Bildung.* Siehe Dicarbonylchloroq Behandelt man das Rohprodukt mit Chlorkohlenstoff CCl_4, so nimmt dieser das in C(leichter lösliche Sesquicarbonylchlorplatinit zunächst auf (SCHÜTZENBERGER). — Feine, gelbe (aus CCl_4). Schmelzp.: 130°. Zerfällt bei 250° unter Abgabe von CO in $CO.PtCl_2$. - fällt mit Wasser in Platin, CO, CO_2 und HCl.

Carbonylchloroplatinit absorbirt bei 95° Aethylen und bildet einen gelben, festen $C_2H_4.CO.PtCl_2$ (?). Erhitzt man wenig über 95°, so entweicht HCl, und es hinterbleibt dunkel gefärbtes Produkt $C_2H_3Cl.Pt.CO$, das in Wasser unlöslich ist und davon nicht wird (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

$CO.PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Eine Lösung der Verbindung $PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$ (S. absolutem Aether oder in Benzol absorbirt langsam Kohlenoxydgas unter Bildung eines hel Oeles, das sich in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser löst. Zersetzt s Wasser langsam in CO_2 und HCl (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* 18, 104).

Kohlensuboxyd C_4O_3 (?). *Bildung.* Entsteht, neben einer Verbindung C der dunklen elektrischen Entladung durch Kohlenoxyd (BRODIE, *A.* 169, 271; BERT

A. 26, 102). — Amorph, braun, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verliert im Stickstoffstrome, auf 300—400° erhitzt, Kohlenoxyd und geht in ein dunkelbraunes Oxyd $C_{14}O_6$ über. Giebt mit Barytwasser, Blei- und Silberlösungen amorphe, braune Niederschläge. — Findet die elektrische Strömung in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt, so entsteht ein Condensationsprodukt $(C_4H_2O_3)_x$, neben etwas Aethan (BERTHELOT). BRODIE beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung von Sumpfgas, CO_2 und wenig Ameisensäure.

Kohlenoxydkalium $(CO.K)_x = (CO.K)_{10}$ (?). *Bildung.* Kalium verbindet sich bei 0° mit Kohlenoxyd zu der Verbindung $K.CO$ (BRODIE, *A.* 113, 358). Derselbe Körper entsteht als Nebenprodukt („schwarze Masse") bei der Kaliumbereitung, insofern hierbei Kohlenoxyd und Kalium gleichzeitig auftreten (GMELIN, *P.* 4, 35; LIEBIG, *A.* 11, 182; HELLER, *A.* 24, 2). (Ursache der Explosionen bei der Kaliumbereitung.) — Mattgraue krystallinische Masse. Explodirt äufserst heftig beim Zusammenkommen mit Wasser und auch zuweilen an trockner Luft. Wird von absolutem Alkohol ruhiger zersetzt. Absorbirt an feuchter Luft rasch Sauerstoff und färbt sich dabei grün, dann roth und zuletzt gelb. Es ist dann in krokonsaures Kalium $K_2C_5O_5$ umgewandelt. — Behandelt man die nicht oxydirte Masse mit Salzsäure, so wird Trihydrocarboxylsäure $C_{10}H_{10}O_{10}$ abgeschieden (LERCH, *A.* 124, 20). Dies spricht dafür, dass dem Kohlenoxydkalium mindestens die Molekularformel $(CO.K)_{10}$ zukommt.

Chlorkohlenoxyd (Carbonylchlorid, Phosgen) $CO.Cl_2$. *Bildung.* Gleiche Volume Chlor und Kohlenoxyd verbinden sich rasch an der Sonne (J. DAVY.) — Kohlenoxyd und Chlorkohlenstoff CCl_4, bei 400° über Bimsstein geleitet, erzeugen viel $COCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 383); aus CCl_4 und P_2O_5 bei 200—210° (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 615). $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$. Wendet man überschüssiges Phosphorsäureanhydrid an, so wird immer weniger Phosgen gebildet. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$. — Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr leicht auf Chlorkohlenstoff CCl_4 ein. $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631; ARMSTRONG, *B.* 3, 730). — Aus Chloroform: a) Durch Erhitzen mit $SO_3.HCl$ auf 120°. $CHCl_3 + SO_3HCl = COCl_2 + SO_2 + 2HCl$ (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734); — b) Beim Erwärmen von Chloroform mit Kaliumdichromat und conc. Schwefelsäure. $2CHCl_3 + O_3 = 2CO.Cl_2 + H_2O + Cl_2$ (EMMERLING, LENGYEL, *B.* 2, 547). — Perchlorameisensäuremethylester, durch ein auf 340—350° erhitztes Rohr geleitet, zerfällt fast vollständig in Phosgen. $CClO_2.CCl_3 = 2CO.Cl_2$. Gegen Alkohol verhält sich Perchlorameisensäuremethylester wie das Chlorkohlenoxyd, d. h. es erzeugt damit Chlorameisenester. $CClO_2.CCl_3 + 2C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$. — Bildungswärme (aus $CO + Cl_2$) = 18800 Cal. (BERTHELOT, *J.* 1878, 98). — *Darstellung.* Man leitet Chlor und Kohlenoxyd auf den Boden einer 10 Literflasche aus weifsem Glase und führt die Gase von da in einen zweiten, ebenso grofsen Kolben über (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, ...). Anfangs ist Sonnenlicht (oder Magnesiumlicht) nöthig; ist die Reaktion einmal im Gange, so geht sie auch im diffusen Tageslicht weiter. Etwa beigemengtes Chlorgas entfernt man durch Überleiten des Gases über Antimon. — Man leitet das Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd durch eine 40 cm lange mit Thierkohle gefüllte Glasröhre. Die Vereinigung erfolgt auch ohne Sonnenlicht (PATERNÒ, *J.* 1878, 229).

Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 8,2° (cor.); spec. Gew.: 1,432 bei 0°, = 1,392 bei 18,6° (gegen Wasser von 4°). — Sehr löslich in Benzol, Eisessig und den meisten flüssigen Kohlenwasserstoffen (BERTHELOT, *A.* 156, 228). Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam zersetzt, rasch von heifsem, unter Bildung von CO_2 und HCl. Löst sich in absolutem Alkohol, damit Chlorameisensäureester bildend. $COCl_2 + C_2H_5.OH = ClCO_2.C_2H_5 + HCl$. (Trotz der symmetrischen Formel $Cl.CO.Cl$ wird doch nur ein Chloratom gegen OC_2H_5 ausgewechselt. In dieser Reaktion stimmt die Kohlensäure ganz mit den homologen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ überein, z. B. Glykolsäurechlorid $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = HCl + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5$.) — Mit Ammoniak liefert Chlorkohlenoxyd: Salmiak, Harnstoff und kleine Mengen von Guanidin, Ammelid und Cyanursäure (BOUCHARDAT, *J.* 154, 354). — Verbindet sich mit Phenol zu chlorameisensaurem und kohlensaurem Phenylester. — Erzeugt mit Bittermandelöl bei 130° Benzylidenchlorid: $C_6H_5.CHO + COCl_2 = C_6H_5.CHCl_2 + CO_2$ — und mit Essigsäure bei 120° Chloracetyl: $COCl_2 + C_2H_3O.OH = C_2H_3OCl + CO_2 + HCl$ (KEMPF, *J. pr.* (2) 1, 402). — In Gegenwart von Chloraluminium tritt das Kohlenoxyd in Wechselwirkung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (FRIEDEL, CRAFTS). $2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl$; — $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$.

Cyanäthylchlorkohlenoxyd $C_2H_5CN + CO.Cl_2$. *Bildung.* Cyanäthyl absorbirt $COCl_2$ unter Wärmeentwickelung (HENKE, *A.* 106, 286). — Flüssig. Wird durch Wasser zersetzt.

Bromkohlenoxyd $COBr_2$: EMMERLING, *B.* 13, 873.

Kohlenoxysulfid COS. *Vorkommen.* In einigen Schwefelquellen (THAN, *A. Spl.*

5, 245). — *Bildung.* Beim Durchleiten eines Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre (THAN); beim Zerlegen von Rhodanwasserstoff mit mässig verdünnter Schwefelsäure. $CNSH + H_2O + H_2SO_4 = COS + NH_4.HSO_4$ (THAN). Bei Einwirkung von CO_2 auf siedenden Schwefel. $2CO_2 + 3S = 2COS + SO_2$ (COSSA, *J.* 1868, 161). — Beim Erhitzen von CS_2 mit SO_3HCl auf 100°: $CS_2 + SO_3HCl = COS + HCl + SO_2 + S$ (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734); aus SO_3 und CS_2 bei 100°: $CS_2 + SO_3 = COS + SO_2 + S$ (ARMSTRONG, *B.* 2, 712). Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen und CS_2 über rothglühendes Kupfer entstehen COS, Aethylen und Acetylen (CARNELLEY, *J.* 1875, 258). Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110°, mit Oxamid auf 200°, mit Acetamid auf 210°. $CO(NH_2)_2 + CS_2 = COS + NH_4.CNS$ (LADENBURG, *B.* 1, 273; 2, 271). Beim Ueberleiten H_2S über Isocyansäureäther $2CO.NC_2H_5 + H_2S = COS + CO(NH.C_2H_5)_2$ (LADENBURG, *B.* 2, 30). — Beim Erhitzen von Thiacetsäure $CH_3.COSH$ auf 300° entsteht COS, neben viel H_2S (LADENBURG, *B.* 2, 53). — Beim Schütteln von Senfölen mit conc. Schwefelsäure. $CS.N(C_2H_5) + H_2O = COS + NH_2(C_2H_5)$ (HOFMANN, *B.* 1, 182). — Bildungswärme von COS: 3600 Cal. (mit gasförmigem Schwefel). — 6200 Cal. (mit festem Schwefel) (BERTHELOT, *J.* 1878, 99). — *Darstellung.* In ein erkaltetes Gemisch von 5 Vol. conc. H_2SO_4 und 4 Vol. H_2O trägt man so viel gepulvertes Rhodankalium ein, dass die Masse flüssig bleibt. Um beigemengte Gase (HCN, CS_2) zu entfernen, leitet man das Gas über mit feuchtem Quecksilberoxyd eingeriebene Baumwolle, klein zerschnittenes Kautschuk und dann über $CaCl_2$ (THAN). Um allen Schwefelkohlenstoff zu entfernen, muss man das Gas über Baumwolle leiten, die mit ätherischer Triäthylphosphinlösung getränkt ist (HOFMANN, *B.* 2, 74). — Man leitet CO durch eine schwach glühende Verbrennungsröhre, in deren hinterem Ende sich Schwefelstücke befinden. Das Gas wird durch eine mit Baumwolle gefüllte Vorlage geleitet und dann in alkoholische Kalilauge. Hier scheidet sich das Salz $CSO_2(C_2H_5)K$ aus, das man abfiltrirt und mit HCl zerlegt (SALOMON, *J. pr.* [2] 5, 479).

Nicht unangenehm riechendes Gas. Spec. Gew. = 2, 1046. Brennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme. Bildet, mit $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff gemengt, ein explosives Gas. Zerfällt bei Rothglut in CO und Schwefel. Wasser löst das gleiche Volumen; die Lösung schmeckt süfs, hält aber nach einigen Stunden nur noch CO_2 und H_2S. Rascher erfolgt die Zerlegung mit Alkalien oder Erden: in Barytwasser erzeugt COS sofort einen Niederschlag von $BaCO_3$. Gasförmiges oder alkoholisches Ammoniak absorbiren rasch COS und bilden das entsprechende Thiocarbaminsäuresalz $COS.2NH_3$ (Unterschied des Kohlenoxysulfids vom Schwefelkohlenstoff, der sich nur langsam mit NH_3 verbindet). Alkoholisches Kali absorbirt COS unter Bildung von $CO_2S(C_2H_5)K$. Chlor und rauchende Salpetersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Bildet mit Stickoxyd kein explosives Gemenge.

3. Schwefelkohlenstoff CS_2. *Bildung* und *Darstellung.* Beim Glühen von Kohle in Schwefeldampf. Bei Rothglut entsteht viel mehr CS_2 als bei Dunkel- oder Hellrothglut (SIDOT, *Bl.* 13, 323). — Reinigung. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird destillirt und das noch stark riechende Destillat mit Quecksilber geschüttelt (SIDOT.). — Man schüttelt den Schwefelkohlenstoff mit $^1/_2$% fein gepulvertem Sublimat, lässt 24 Stunden stehen, giefst ab und destillirt, nach dem Zusatz von 2% geruchlosem Fett (CLOEZ, *J.* 1869, 243). Man destillirt zunächst über Palmöl, lässt dann 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen, giefst ab, wäscht mit Wasser und destillirt bei 50—60°. Das Destillat wird wiederholt gewaschen und nochmals destillirt (FRIEDBURG, *B.* 8, 1617; vgl. MARQUART, *B.* 9, 127).

Aetherisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 46,2° (REGNAULT); 47° (KOPP, *A.* 96, 305). Spec. Gew.: 1, 2905 bei 0° (KOPP); = 1, 2661 bei 20° (HAAGEN, *Z.* 1868, 100). Siedep.: 46,04° (cor.); spec. Gew. = 1,29215 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.*, 37, 364. Erstarrt nicht bei — 110° (FARADAY). — Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Benzol, absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether. — Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Stehen an der Sonne unter Abscheidung eines braunen Körpers (SC?). Zerfällt bei Rothglut in Schwefel und Kohle: Bildungs- und Zersetzungstemperatur fallen beim Schwefelkohlenstoff nahe zusammen (BERTHELOT, *Bl.* 11, 450). Bei Gegenwart von Kohle ist die Zersetzung eine sehr geringe, und deshalb sind bei Darstellung von CS_2 die Apparate stets ganz mit Kohle gefüllt zu halten (STEIN, *J. pr.* 106, 316). — Sehr brennbar. Entzündet sich bei 149° (FRANKLAND, *J.* 1862, 691) und brennt mit blauer Flamme. Löscht man eine hellglühende Holzkohle in Aether ab und bringt sie, sobald sie nicht mehr glüht, in CS_2, so wird dieser entzündet (BERTHELOT, *J.* 1857, 120). Viele Metalloxyde werden durch Glühen in CS_2 in Schwefelmetalle verwandelt. — Trocknes Chlor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Chlorschwefel und Chlorschwefelkohlenstoff $CSCl_4$; werden Chlorgas und CS_2 durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff

l_4 (KOLBE, *A.* 45, 41). Feuchtes Chlor wirkt in der Kälte schneller wie trockned bildet Trichlormethylsulfonchlorid $CCl_3.SO_2Cl$, neben $CSCl_2$ und CCl_4S. Antimonorid $SbCl_5$ wirkt lebhaft ein und erzeugt Chlorkohlenstoff, Schwefel und $SbCl_3$ (HOF-NN, *A.* 115, 264) (Darstellung von CCl_4). — Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Phosgen d Chlorthionyl. $CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2SOCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *B.* 2, 219). PCl_5 in der Kälte ohne Wirkung auf CS_2; beim Erhitzen beider Körper im Rohr entstehen lorkohlenstoff und Schwefelphosphorchlorid. $CS_2 + 2PCl_5 = CCl_4 + 2PSCl_3$ (RATHKE, *Z.* 70, 57). — Jodtrichlorid JCl_3 wirkt lebhaft auf CS_2 ein und erzeugt Chlorkohlenstoff l_4, Chlorschwefel und rothe Krystalle $SCl_4.JCl_3$ (WEBER, *J.* 1866, 138). Chlor, in haltigen Schwefelkohlenstoff geleitet, bildet CCl_4, CCl_4S und $C_2Cl_4S_2$ (RATHKE, *A.* 167, 8). — Brom ist selbst bei Dunkelrothglut ohne Wirkung auf CS_2; beim Erhitzen von S_2 mit Brom und Jod im Rohr auf 150° wird Bromkohlenstoff gebildet (BOLAS, GROVES, . 156, 61). — Von Vitriolöl wird CS_2 in Schwefel und Kohle gespalten; mit Schwefelureanhydrid entstehen Kohlenoxysulfid, SO_2 und Schwefel. — Natriumamalgam scheint s CS_2 Kohlensubsulfide zu bilden. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird CS_2 Thioformaldehyd $(CH_2S)_3$ reducirt. — Gasförmiges Ammoniak wirkt langsam auf CS_2 n. Mit wässrigem und noch schneller mit alkoholischem Ammoniak entstehen Rhodanmonium und Schwefelammonium. Wahrscheinlich entsteht in dieser Reaktion zunächst iocarbaminsaures Salz, das sich aber in höherer Temperatur leicht weiter zersetzt (HOF-ANN, *J.* 1858, 334). $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS.SNH_4 = CNS.NH_4 + H_2S$. — CS_2, über erztes Natriumamid geleitet, erzeugt Rhodannatrium. $CS_2 + NaNH_2 = CNSNa + H_2S$ BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 92). — In den wässrigen Alkalien löst sich CS_2 langsam ter Bildung von kohlensaurem und thiokohlensaurem Salz. $3CS_2 + 6KHO = K_2CO_3 + 2K_2CS_3 + 3H_2O$ (BERZELIUS). Mit alkoholischem Kali entsteht xanthogensaures Salz $S_2 + KOH + C_2H_5(OH) = (C_2H_5O).CS.K + H_2O$. — Erden geben beim Glühen in Schwefelohlenstoffdampf Sulfide und Carbonate: $3BaO + CS_2 = 2BaS + BaCO_3$ (BERZELIUS). ie Carbonate werden von CS_2 bei Rothglut nur dann angegriffen, wenn dem Schwefelohlenstoff Wasserstoff, CO_2 oder H_2S beigemengt ist (SCHÖNE, *J.* 1861, 122). — CS_2, er ein Gemenge von Kohle und SiO_2, B_2O_3 oder Al_2O_3 geleitet, erzeugt Schwefelsilicium, sp. B_2S_3, Al_2S_3. Magnesia geht beim Glühen in CS_2, auch ohne Zusatz von Kohle, in hwefelmagnesium über (FRÉMY, *J.* 1852, 341). — Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser auf 0° entstehen CO_2 und H_2S (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293). — CS_2, mit H_2S über ühendes Kupfer geleitet, erzeugt Aethylen und Methan; ähnlich wirken Mischungen von S_2 und H_2O oder PH_3 (BERTHELOT, *J.* 1858, 217). — Jodwasserstoff ist ohne Wirkung f CS_2; erhitzt man aber 1 Thl. CS_2 mit 3 Thln. PH_4J auf 150°, so entsteht Trimethylsphinjodür neben rothen Krystallen PJS (?). $3CS_2 + 4PH_4J = P(CH_3)_3.HJ + 3H_2S + 3PJS$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180). — Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit imethylamin, Triäthylphosphin (Nachweis von CS_2 im Leuchtgase), aber nicht mit Stibhyl oder Arsenäthyl $As(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 56). — CS_2 verbindet sich mit inkäthyl zu einer Amylenverbindung (S. 395): $CS_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_5H_{10}S.ZnS$. Beim ehandeln eines Gemenges von CS_2 und Jodäthyl mit Natriumamalgam scheint Allylisulfid $(C_3H_5)_2S_2$ zu entstehen (LÖWIG, *J.* 1860, 397). — Die primären Alkoholbasen verden sich mit CS_2 zu Salzen der substituirten Thiocarbaminsäuren: $CS_2 + 2C_2H_5.NH_2 = NH(C_2H_5).CS.SNH_3(C_2H_5)$. Anilin und seine Homologen verbinden sich leicht mit S_2 zu substituirten Thioharnstoffen: $2C_6H_5.NH_2 + CS_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + H_2S$. Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110° entstehen COS und Rhodanammonium.

Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen verschiedene Körper: SCHLAGDENHAUFFEN, 1856, 293; 1858, 87. Schwefelkohlenstoff ist giftig; Luft mit 5 Volumproc. CS_2 wirkt dtlich auf Vögel, Säugethiere und Reptilien (CLOEZ, *J.* 1866, 129). CS_2, namentlich in r nicht flüchtigen Form von K_2CS_3, wird daher mit Erfolg zur Vernichtung von Inkten (Phylloxera) benutzt. — Der Schwefelkohlenstoff ist auch ein kräftiges Conserrungs- und Desinfektionsmittel (ZÖLLER, *B.* 9, 707; SCHIFF, *B.* 9, 828). — Schwefelohlenstoff löst mit Leichtigkeit Oele, Fette und Paraffin und wird auch im Grossen r Oelextraktion verwendet.

Nachweis von CS_2. 1) Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine ätherische sung von Triäthylphosphin und beobachtet die Ausscheidung rother Krystalle $P(C_2H_5)_3.CS_2$. rch Trocknen der Krystalle (im Vacuum) und Wägen lässt sich die Menge des Schwefelhlenstoffes quantitativ bestimmen (HOFMANN, *B.* 13, 1735). — 2) Man lässt das Gas er die zu untersuchende abdestillirte Flüssigkeit 24 Stunden lang mit alkoholischem mmoniak stehen und verdunstet dann das NH_3. Es bleibt im Rückstande Rhodanmonium. — 3) Man leitet das Gas in eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol l erhält, bei Gegenwart von CS_2, einen Niederschlag von Kaliumxanthogenat.

Additionsprodukte des Schwefelkohlenstoffes. Hydrat $2CS_2 + H_2O$. *Be-*

dung. Bei raschem Verdunsten von CS_2 an feuchter Luft (BERTHELOT, *J.* 1856, 293). — Leitet man mit Hülfe des Gebläses einen starken Luftstrom auf, in einer Flasche befindlichen, Schwefelkohlenstoff, so kann die Temperatur bis auf — 20° sinken. Die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrates zerfallen schon bei — 3° (DUCLAUX, *Z.* 1867, 476). Aus diesem Hydrat bestehen auch die beim Filtriren von CS_2 stets beobachteten Krystalle. — Treibt man Luft durch ein Gemisch von Wasser und CS_2, so wird das Wasser sehr rasch zum Erstarren gebracht (WARTHA, *B.* 3, 80).

Trimethylamin und Schwefelkohlenstoff $N(CH_3)_3.CS_2$. *Bildung*. Beim Durchleiten von Trimethylamin durch ein Gemisch aus gleichen Theilen CS_2 und Alkohol (BLEUNARD, *Bl.* 33, 13). — Farblose Nadeln (rhombische Krystalle). Schmelzp.: 125°. Ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und $CHCl_3$, kaum löslich in absolutem Alkohol, CS_2, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit verdünnten Säuren und Salzen. Concentrirte Säuren bewirken Spaltung in Trimethylamin und CS_2. — $(CH_3)_3N.CS_2.HCl$; — $2(CH_3)_3NCS_2 + 3HCl$; — $2(CH_3)_3NCS_2 + H_3PO_4$.

Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff $C_2H_4(NH_2)_2.CS_2$. *Bildung*. Beide Körper vereinigen sich rasch in Gegenwart von Alkohol (HOFMANN, *B.* 5, 241). — Säulenförmige Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Sublimat in H_2S und Aethylenharnstoff $CS(NH)_2.C_2H_4$.

Trimethylphosphin und Schwefelkohlenstoff $P(CH_3)_3.CS_2$. *Bildung*. Beim Zusammenbringen von CS_2 mit freiem oder in Alkohol gelöstem Trimethylphosphin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 59). — Blassrothe Krystalle. Löslicher, flüchtiger und veränderlicher als die entsprechende Aethylverbindung. Geht in ätherischer Lösung schon nach 24 Stunden in Trimethylphosphinsulfid $P(CH_3)_3S$ über.

Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff $P(C_2H_5)_3.CS_2$. Beide Körper vereinigen sich heftig. Leitet man CS_2 in eine ätherische (oder alkoholische) Triäthylphosphinlösung, so erfolgt die Vereinigung ruhiger. (COS verbindet sich nicht mit $P(C_2H_5)_3$ — Unterschied und Nachweis von CS_2) (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 26). — Rothe Blättchen (monokline Krystalle). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, mäfsig löslich in CS_2, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Löst sich in conc. Salzsäure zur farblosen Lösung und wird daraus durch Alkalien unverändert gefällt. Wird beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° zersetzt unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid u. s. w. $4P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2H_2O = 2P(C_2H_5)_3S + P(C_2H_5)_3O + P(CH_3)(C_2H_5)_3.OH + 3CS_2$. Auch beim Kochen der Verbindung mit Alkohol und Ag_2O oder $AgNO_3$ entsteht Triäthylphosphinsulfid. $P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2Ag_2O = P(C_2H_5)_3S + CO_2 + Ag_2S + 2Ag$. — Mit H_2S entstehen Triäthylphosphinsulfid und ein Körper $C_8H_{17}PS_3$. — $[P(C_2H_5)_3.CS_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelb, amorph; unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verbindung $C_8H_{17}PS_3 = P(C_2H_5)_3.CS_2.CH_2S$. Erhitzt man den Körper $P(C_2H_5)_3.CS_2$ mit gesättigtem Schwefelwasserstoff im Rohr auf 100°, so werden Triäthylphosphinsulfid und die Verbindung $C_8H_{17}PS_3$ gebildet (HOFMANN, *J.* 1861, 489). $3P(C_2H_5)_3CS_2 + H_2S = 2P(C_2H_5)_3S + C_8H_{17}PS_3 + CS_2$. — Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Aether, löslich in heifsem absolutem Alkohol. Zerfällt beim Lösen in heifsem Wasser in CS_2 und eine Base $P(C_2H_5)_3(SCH_3)(OH)$. — $C_8H_{17}S_3 + H_2O = C_7H_{19}PSO + CS_2$.

Die Base $C_7H_{19}POS$ liefert ein Jodür $C_7H_{18}PSJ$, das schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser ist und in langen Nadeln krystallisirt. Behandelt man das Jodür mit Silberoxyd, so entsteht ein aus Silber, AgJ und Ag_2S bestehender Niederschlag, während $P(CH_3)(C_2H_5)_3(OH)$ und andere Körper in Lösung bleiben.

Kohlenstoffsulfide. **Sulfid** CS (?). Schwefelkohlenstoff setzt beim Aufbewahren an der Sonne einen braunen Körper ab und hält Schwefel gelöst (LÖW, *Z.* 1868, 622; SIDOT, *B.* 8, 981). — Braunroth. Spec. Gew. = 1,66. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Terpentinöl. Sehr wenig löslich in siedendem CS_2 oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Kohle und Schwefel. Geht beim Erhitzen mit Schwefel in CS_2 über. Löst sich unzersetzt, mit schwarzbrauner Farbe, in kochender, conc. Kalilauge. Salzsäure und Schwefelsäure scheinen nicht einzuwirken; rauchende Salpetersäure entzündet den Körper.

CS_2 und Natrium. Beim Schütteln von halbflüssigem Natriumamalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Produktes mit Alkohol erhält man eine fast schwarze, amorphe, in Wasser und Alkohol mit tiefbrauner Farbe lösliche Masse $C_3S_3Na_2$. Bleibt die alkoholische Lösung einige Wochen verschlossen stehen, so scheidet sich eine schwarze, in Wasser mit tief indigblauer Farbe lösliche Masse $C_3S_3Na_2$ ab, während ein Körper $C_{10}S_5Na_2$ gelöst bleibt (LÖWIG, *J.* 1860, 397). — Giefst man das Einwirkungsprodukt von halbflüssigem Natriumamalgam auf CS_2 in Wasser, fällt das ge-

er durch H_2S und giefst dann die Lösung in verd. Salzsäure, so fällt ein iger Niederschlag $C_2H_2S_3$ aus (Löw, Z. 1865, 723). Der Körper bildet :nen ein glänzendes, violettes Pulver, das bei 100° schmilzt und sich wenig Aether, aber leicht in CS_2 und Alkalisulfiden löst. Bei längerem Kochen rt es das schwarze, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz BaC_2S_3. Z. 1866, 174). — Digerirt man den frischgefällten Körper $C_2H_2S_3$ mit k und leitet in die Lösung Chlor ein, so wird **Kohlensesquisulfid** C_2S_3 ie bildet ein braunes, amorphes Pulver, das sich nicht in H_2O und Na_2SO_4 in CS_2 löst. Ueber 210° zerfällt es in Kohle und Schwefel. Von NH_3 angegriffen; beim Kochen mit Kalilauge liefert es oxalsaures Salz und (Löw, Z. 1866, 173).

lensulfid C_6S_5. Beim Eintragen von Natrium in CS_2 scheidet sich ein er ab, der sich leicht mit rother Farbe in Wasser oder Alkohol löst. In sung leitet man Chlor ein und säuert dann mit HCl an (Raab, Z. 1870, raun, amorph. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in CS_2, Alkohol und Aether. setzt und mit rother Farbe in Alkalien, NH_3 und Erden. Löslich in KCy

nsulfid C_4S wird als Nebenprodukt der Darstellung von Thiacetsäure er- an Essigsäure mit P_2S_5 auf 140° erhitzt. Es hinterbleibt nach dem Ab- Thiacetsäure ein zäher, rother Rückstand, den man mit Wasser und und dann mit CS_2 auf 120° erhitzt. Hierbei geht das Sesquisulfid C_2S_3 hrend C_4S zurückbleibt (Löw, Z. 1867, 20). — Der Körper zerfällt beim hwefel und Kohlenstoff. Er löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother liche Körper entstehen auch bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Chloressig- r.

$_{12}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Vol. trocknem Phosphoniumjodid Vol. CS_2 auf 120—140° entstehen rothe Nadeln, welche mit Wasser in O_2 und den Körper $C_5H_8S_7P_2O_{12}$ zerfallen. Derselbe ist farblos und sehr r. Beim Behandeln mit Wasser im Rohr liefert er H_2S, CO_2, Phosphor e Säure. $C_5H_8S_7P_2O_{12} + 10H_2O = 5CO_2 + 7H_2S + 4H_3PO_4 + 2P$ (Jahn,

lensäure CH_2S_3. Schwefelkohlenstoff löst sich bei 30° leicht in Alkali- in Sulfhydraten). $K_2S + CS_2 = K_2CS_3$. Aus der (gelben) Lösung dieser ch verd. Salzsäure die freie Thiokohlensäure gefällt. Dieselbe bildet , schweres Oel, das sich in überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure löst nate zerlegt, unter Bildung von thiokohlensauren Salzen (Berzelius).
umsalz Na_2CS_3 wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als rothes s erst bei starkem Concentriren fest wird und dann braungelbe Krystalle sserfreie Salz zerfällt beim Glühen, ohne Luftzutritt, in Natriumtrisulfid $a_2CS_3 = Na_2S_3 + C$. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol. ösung entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoff. $Na_2CS_3 + 3H_2O =$ S (Berzelius; vergl. Husemann, A. 123, 67). — Das Kaliumsalz K_2CS_3 zerfliefslich. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol

lisalze $Mé_2CS_3$ halten sich in conc. wässriger Lösung. Die verdünnten biren an der Luft rasch Sauerstoff und scheiden Schwefel ab. $K_2CS_3 + O_2$ In den Lösungen schwerer Metalle bilden die Alkalisalze Niederschläge, lb sind. — Eine andere Reihe von Thiocarbonaten entspricht der Formel Salze entstehen bei der Einwirkung von CS_2 auf höhere Sulfide. $CS_2 +$ $_4$; — $CS_2 + Na_2S_3 = Na_2CS_4 + S$ (Gélis, B. 8, 1351).
ildung. CS_2 verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung mit Na_2S_2. ntsteht auch durch Auflösen von Schwefel in Na_2CS_3. — Es löst sich in kohol.

ensäureester R_2CS_3. Dieselben entstehen beim Kochen von Alkyljodüren lischen Lösung der Alkalisalze (K_2CS_3). Es sind destillirbare, unangenehm igkeiten, die sich nicht in Wasser lösen. — Sie verbinden sich direkt mit A. 128, 333). — Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfonsäuren $R.SO_3H$ iann, A. 126, 297). Mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie bei 100° rcaptan und Rhodanammonium. $R_2CS_3 + 2NH_3 = 2R(SH) + CNS.NH_4$. . 123, 68). Beim Kochen mit Alkohol und Anilin entsteht Thiocarbanilid. $NH_2 = CS.(NH.C_6H_5)_2 + 2R(SH)$ (Husemann). Aufser den Estern R_2CS_3 Aether R_4CS_4, $R_2C_2S_5$ und $R_4C_2S_6$ bekannt.

Methylester $(CH_3)_2CS_3$. *Bildung.* Durch Destillation concentrirter Lösungen von K_2CS_3 und $(CH_3SO_4)_2Ca$ (CAHOURS, *Berz. Jahresb.* 27, 548). — Durchdringend riechendes, gelbes Oel. Siedep.: 204—205°. Spec. Gew. = 1,159 bei 18°. In allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar.

Bromid $(CH_3)_2CS_3.Br_2$. Grofse orangerothe Krystalle (aus Brom) (BEREND). Verhält sich ganz wie die Aethylverbindung.

Aethylester $(C_2H_5)_2.CS_3$. Siedep.: 240° (DEBUS, *A.* 75, 147; HUSEMANN, *A.* 123, 67; vergl. SCHWEIZER, *J. pr.* 32, 254). Alkoholisches Kali zerlegt den Ester in Mercaptan und Thiosalz. $CS_3(C_2H_5)_2 + 2KOH = C_2H_5(SH) + (C_2H_5)CO_2SK + KHS$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 446).

Bromid $(C_2H_5)_2CS_3.Br_2$. Rothe, sechsseitige Prismen. Zerfällt an der Luft und entwickelt HBr. Löslich in Aether, CS_2 und Benzol. Krystallisirt am besten aus Brom. Wasser zersetzt die Krystalle unter Entbindung von HBr. Concentrirte Kalilauge scheidet das Brom ab und hinterlässt $(C_2H_5)_2CS_3$ (BEREND).

Aethylthiokohlensäure $C_2H_5.CS_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $C_2H_5.CS_3K$ entsteht beim Zusammenbringen von CS_2 mit Kaliummercaptid $C_2H_5.SK$ (CHANCEL, *J.* 1851, 513). — Das Salz ist farblos, löslich in Wasser und Alkohol. Es zersetzt sich bei 100° unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium. Silber-, Quecksilber- und Bleisalze geben mit dem Kaliumsalze gelbe Niederschläge, Kupfersalze einen carmoisinrothen Niederschlag von Oxydulsalz.

Orthothiokohlensäureäther $C(C_2H_5S)_4$. *Bildung.* Man versetzt Natriumalkoholat erst mit Mercaptan und dann mit einer alkoholischen Lösung von CCl_4 (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 212). — Uebelriechendes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar, lässt sich aber mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Spec. Gew. = 1,01. Bei der Destillation wird Aethyldisulfid gebildet. Wird von Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt.

Dikohlenhexamercaptid $C_2(C_2H_5.S)_6$. *Bildung.* Aus Natriumalkoholat, Mercaptan und C_2Cl_6 (CLAESSON). — Uebelriechendes Oel. Schwerer als Wasser.

Dikohlentetramercaptid $C_2(C_2H_5S)_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Natriumalkoholat mit Mercaptan und Perchloräthylen C_2Cl_4 im Rohr auf 100° (CLAESSON). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 54°. Schwach riechend.

Isobutylester $(C_4H_9)_2CS_3$. Orangerothes Oel von schwachem Geruch. Siedep.: 285—289°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Rhodanammonium und Isobutylmercaptan (MYLIUS, *B.* 6, 315).

Isobutylthiokohlensäure. Das Natriumsalz $C_4H_9S_3Na$ wird aus $C_4H_9.SNa$ und CS_2 erhalten (MYLIUS). Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln.

Isoamylester $(C_5H_{11})_2CS_3$. Gelbliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruche. Siedep.: 245—248°. Spec. Gew. = 0,877 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Allylester $(C_3H_5)_2.CS_3$. Gelbe, höchst widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—175°. Spec. Gew. = 0,943 (HUSEMANN).

Methylenester $CH_2.CS_3$. *Bildung.* Aus Jodmethylen CH_2J_2 und Natriumthiocarbonat Na_2CS_3 in alkoholischer Lösung (HUSEMANN, *A.* 126, 292). — Gelblich weißes, amorphes, geruchloses Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Zerfällt mit NH_3 in Rhodanammonium und Methylensulfid $(CH_2.S)_3$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht sofort Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$.

Aethylenester $C_2H_4.CS_3$. *Bildung.* Aethylenbromür und Natriumthiocarbonat Na_2CS_3 wirken, bei Gegenwart von absolutem Alkohol, lebhaft auf einander ein. Man fällt das Produkt mit Wasser, trocknet das abgeschiedene Oel über $CaCl_2$ und löst es in Aetheralkohol. Die Lösung scheidet beim Stehen an einem kühlen Orte Krystalle des Aethylenesters ab (HUSEMANN, *A.* 123, 83). — Grofse goldgelbe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Spec. Gew. = 1,4768. Löst sich träge in Alkohol, leicht in Aether, ungemein leicht in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° in Rhodanammonium und Aethylenmercaptan $C_2H_4(HS)_2$ (?). Kaliumsulfhydrat wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4.CS_3 + 2KHS = K_2CS_3 + C_2H_4(HS)_2$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt den Oxythioester $C_2H_4.CS_2O$, während rauchende Salpetersäure Oxydation zu Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ bewirkt.

Propylenester $C_3H_6.CS_3$. *Bildung.* Aus Propylenbromür $C_3H_6.Br_2$ und Na_2CS_3 (HUSEMANN, *A.* 126, 295). — Dicke, bräunlichgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Kann nur im Wasserstoffstrome unzersetzt destillirt werden. Spec. Gew. = 1,31 bei 2?°. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure erst in den Ester $C_3H_6.CS_2O$ und dann in die Säure $C_3H_6(SO_3H)_2$ übergeführt,

Butylenester $C_4H_8.CS_3$. Dunkel-bräunlichgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,26 bei 20° (HUSEMANN).

Amylenester $C_5H_{10}.CS_3$. Dunkel-braungelbes Oel. Spec. Gew. = 1,073 (HUSEMANN).

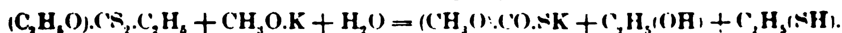
Dithiokohlensäure CH_2S_2O. Es sind weder Metallsalze dieser Säure noch die e Säure selbst bekannt. Dafür existiren aber Ester R_2CS_2O und Aethersäuren $S_2O.H$. Die Ester R_2CS_2O sind in 2 isomeren Formen bekannt, je nachdem ein r beide Schwefelatome an Alkyle gebunden sind. Ester der ersteren Art heißen thiokohlensäureester, Ester der zweiten Art Xanthogensäureester.

$CO(SC_2H_5)_2$ Dithiokohlensäureester. $C_2H_5S{\cdot}CS.OC_2H_5$ Xanthogensäureester.

n den Aethersäuren kennt man nur die den Xanthogensäuren entsprechende Form:

$C_2H_5O.CS.SH$.
Xanthogensäure.

a. **Xanthogensäuren** $(OR).CS.SH$. Die xanthogensauren Salze entstehen leicht ch Addition von CS_2 an Metallalkoholate. Schon bei Anwendung alkoholischer Kalige tritt Addition von CS_2 ein, und man erhält das Kaliumsalz $(OC_2H_5).CS_2K$. Wegen Eigenschaft dieses Salzes, in Kupferlösungen einen gelben Niederschlag hervorzun, hat die Säure ihren Namen erhalten. Aus den Salzen scheiden Mineralsäuren die en Xanthogensäuren aus, die obwohl unbeständig, doch im freien Zustande existiren. Durch Behandeln der Xanthogenate mit Alkyljodüren erhält man die Ester dieser uren. Die Ester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche durch Ammoniak Mercaptan und Thiocarbaminsäureester (Xanthogenamide) gespalten werden (SALOr, *J. pr.* [2] 8, 120). $OR.CS.SR_1 + NH_3 = OR.CS.NH_2 + R_1.SH$. Alkalialkoholate ergen aus Xanthogensäureestern Monothiokohlensäureester, neben Mercaptan, und r entsteht dabei jedesmal ein Derivat desjenigen Alkohols, der in der Form von alialkoholat benutzt wurde (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 121).



$$(C_2H_5O).CS_2.C_2H_5 + CH_3O.K + H_2O = (CH_3O).CO.SK + C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH).$$

Die Reaktion erklärt sich in der Weise, dass zunächst eine Spaltung des Xanthogenes in Alkohol, Mercaptan und COS eintritt, und dass hierauf das Kohlenoxysulfid mit n Alkalialkoholat in Verbindung tritt (SALOMON, *B.* 8, 1507):

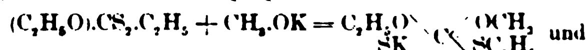


$$\text{I} \quad (C_2H_5O).CS_2.C_2H_5 + H_2O = COS + C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH)$$



$$\text{II} \quad COS + CH_3.OK = (OCH_3).CO.SK.$$

ALLACH (*B.* 13, 530) erklärt den Vorgang in anderer Weise:



$$(C_2H_5O).CS_2.C_2H_5 + CH_3.OK = \begin{matrix}C_2H_5O\\SK\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OCH_3\\SC_2H_5\end{matrix} \text{ und}$$



$$\begin{matrix}C_2H_5O\\SK\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OCH_3\\SC_2H_5\end{matrix} + H_2O = CH_3O.CO.SK + C_2H_6O + C_2H_6S$$

KLER und GRETE (*B.* 8, 955) empfehlen Alkalixanthogenate (anstatt K_2CS_3) als Mittel r Vernichtung der Phylloxera.

Methylxanthogensäure $(CH_3O).CS_2H$. Das Kaliumsalz $(CH_3O).CS_2K$ entsteht rch Zusammenbringen von CS_2 mit einer Lösung von Aetzkali in Holzgeist. — Spec. w. = 1,6878 bei 15,2° (CLARKE, *B.* 11, 1505).

Methylester $(CH_3O).CS_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und Jodmethyl LOMON, *J. pr.* [2] 8, 117). — Siedep.: 167—168°. Spec. Gew. = 1,176 bei 18°.

Methyldioxysulfocarbonat $\begin{matrix}(CH_3O).CS.S\\(CH_3O).CS.S\end{matrix}$. *Bildung.* Aus methylxanthogensaurem lium und Jod (DESAINS, *J.* 1847/48, 674). — Oel.

Aethylester $(CH_3O).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Salz $(CH_3O).CS_2K$ und Jodyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Siedep.: 184°. Spec. Gew. = 1,12 bei 18°. Zert mit alkoholischem Ammoniak in das Xanthogenamid $(CH_3O).CS.NH_2$ und Mertan $C_2H_5(SH)$.

Aethylxanthogensäure $(C_2H_5O).CS_2H$. Die freie Säure wird durch Zerlegen Kaliumsalzes mit verd. H_2SO_4, bei 0°, gewonnen (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 3, 83; 16,). Sie bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel. Schwerer als Wasser und darin kaum ch. Zerfällt schon bei 24° in Alkohol und CS_2.

Salze: Zeise; Couerbe, *Berz. Jahresb.*, 17, 332; Hlasiwetz, *A.* 122, 87; I *J.* 1877, 675. Trockne Destillation der Xanthogenate: Fleischer, Hankó, *B.* 1

$NH_4.C_3H_5S_2O$. Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in ähnlichen Krystallen (Debus, *A.* 72, 9). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. *Darstellung.* Aus Natriumalkoholat und überschüssigem Schwefelkohlenstoff (Hlasiw KĀ. *Darstellung.* Man versetzt eine gesättigte Lösung von Aetzkali in absolutem mit überschüssigem CS_2, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Aeth ab und trocknet sie über Schwefelsäure (Sacc, *A.* 51, 346). — Farblose oder gelbliche glänzende Nadeln. Spec. Gew. = 1,5576 bei 21,5° (Clarke, *B.* 11, 1505). Sehr leic in Wasser; löslich in 5—6 Thln. absol. Alkohol, kaum löslich in Aether. Das troc entwickelt bei der Destillation COS, CS_2, $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2S_2$. Das wasserhaltige Sa hierbei CS_2, Alkohol, Mercaptan, $(C_2H_5)_2S$, $(C_2H_5)_2S_2$, CO_2 und H_2S. — Die wässrig des Salzes entwickelt beim Kochen CS_2, H_2S, Alkohol.

$Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus BaO, Alkohol und CS_2. — Krystalle. Sehr un (Z.). — $Zn.\bar{A}_2$. Körniger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Z.); leic in NH_3 (Ph.). — $Hg.\bar{A}_2$. Wird, bei Gegenwart von CS_2, als schuppig-krystallinische schlag erhalten (H.). — $Sn\bar{A}_2$. Kleine gelbe, trikline Krystalle (H.). Ein Zinno existirt nicht (H.). — $Pb.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol ode Ziemlich löslich in heißem Alkohol (Z.; Couerbe; Liebig, Pelouze, *A.* 19, 260; D 72, 2). Giebt bei der trocknen Destillation: COS, CS_2, $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2S_2$ (F., $As(C_3H_5S_2O)_3$. *Bildung.* Aus $AsCl_3$, Natriumxanthogenat und viel CS_2 (Hlasiwetz). monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in CS_2. — $Sb(C_3H_5S_2O)_3$. Citronengelbe, trikli talle (H.). — $Bi(C_3H_5S_2O)_3$. Goldgelbe Blättchen und Tafeln (H.). — $Cr.\bar{A}_3$. Dun Krystalle (aus CS_2). (H.). — $Fe\bar{A}_3$. Braunschwarze, monokline Krystalle (aus CS_2) $Co\bar{A}_2$. Schwarze Krystalle (H.). Unlöslich in NH_3 (Phipson). — $Ni\bar{A}_2$. Schwarze, m Krystalle (aus CS_2). Löslich in Aether. Die Lösung in CS_2 ist intensiv grüngelb (H.). Löslich in NH_3 (Phipson). — $Cu_2(C_3H_5S_2O)_2$. Xanthogensaure Alkalien ge Kupferoxydlösung einen schwarzbraunen Niederschlag (von Oxydsalz?), der rasch in den flockigen Niederschlag des Oxydulsalzes übergeht (Z.). — Unlöslich in Wasser und löslich in CS_2 (Phipson).

Methylester $C_2H_5O.CS_2.CH_3$. *Bildung.* Aus xanthogensaurem Kalium u methyl (Salomon, *J. pr.* [2] 8, 116) oder methylschwefelsaurem Kalium (Cha 1850, 470; 1851, 513). — Siedet ganz wie der isomere Ester $(CH_3O.CS_2.C_2H_5)$ b Spec. Gew. = 1,129 bei 18° (S.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xan amid $C_2H_5O.CS.NH_2$ und Methylmercaptan $CH_3(SH)$. Mit Kaliumalkoholat e Methylmercaptan und $C_2H_5O.COSK$.

Aethylester $(C_2H_5O).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Aeth sulfocarbonat $(C_2H_5O.CS.S.)_2$ (Zeise); aus xanthogensaurem Alkali und Chloräthyl (*A.* 75, 125) oder besser Bromäthyl (Salomon, *J. pr.* [2] 6, 445). — Siedep.: 200 Gew. = 1,085 bei 19° (S.). Riecht nach Knoblauch. Zerfällt mit alkoholischem niak in Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH_2$ und Mercaptan. Beim Erhitzen mit wäss Ammoniak auf 120—140° entstehen Alkohol, Mercaptan und Rhodanammonium. $CS_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_2H_5.OH + C_2H_5(SH) + NH_4.CNS$ (Salomon). — Alkoh Kali bewirkt Zerlegung in Mercaptan und das Salz $C_2H_5O.CO.SK$. — Mit alkoho Kaliumsulfhydrat werden Mercaptan und xanthogensaures Salz gebildet. $C_2H_5O.C$ $+ KHS = (C_2H_5O).CS_2K + C_2H_5(SH)$ (Debus). — Beim Erhitzen mit Wasser i auf 160° entstehen CO_2, H_2S, Alkohol und Mercaptan. $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + 2H_2O =$ $H_2S + C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH)$ (Schmitt, Glutz, *B.* 1, 168).

Aethylenester $C_8H_{14}S_4O_2 = (C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus xanthogen Kalium, Aethylenbromid und Alkohol (Welde, *J. pr.* [2] 15, 55). — Lange Nadel rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 42°. Unlöslich in Wasser, löslich in A und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH$ Thioglykol $C_2H_4(SH)_2$. Wird von alkoholischem Kali in Xanthogensäure und Ae oxyd (?) gespalten. $(C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CS_2K + C_2H_4.O + H_2$

Xanthogenessigsäurediäthylester $C_7H_{12}S_2O_3 = (C_2H_5O).CS_2(CH_2.CO_2.C_2H_5)$ *dung.* Aus Kaliumxanthogenat und Chloressigsäureäthylester (Cech, Steiner, *B.* — Gelbes, übelriechendes Oel. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Sc als Wasser.

Disulfodicarbothionsäureäthylester $C_6H_{10}S_3O_2 = S(CS.OC_2H_5)_2$. *Darst* Man übergießt (3 Thle.) in absol. Alkohol vertheiltes Kaliumxanthogenat allmählich mit 2 Chlorameisensäureäthylester (Welde, *J. pr.* [2] 15, 45). $3(C_2H_5O.CS_2K) + 2ClCO_2.C_2H_5 =$ $OC_2H_5)_2 + 2KCl + C_2H_5O.CO_2K$. — Goldgelbe Nadeln oder hexagonale Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht lösl

sol. Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Schwefelammonium. $S(CSOC_2H_5)_2 + 4NH_3 = 2(C_2H_5O.CS.NH_2) + (NH_4)_2S$. — Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen das Salz $(C_2H_5O).COSK$ und Kaliumxanthogenat. $S(C_2H_5O.CS)_2 + 2KOH = (C_2H_5O).CS_2K + (C_2H_5O).COSK + H_2O$.

Aethyldioxysulfocarbonat $C_6H_{10}S_4O_2 = \frac{(C_2H_5O).CS.S}{(C_2H_5O).CS.S}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kalium (DESAINS, *J.* 1847/48, 690) oder auf xanthogensaures Blei (DEBUS, *A.* 72, 4). — Tafelförmige Prismen. Schmelzp.: 28° (D.). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Xanthogensäureester, Thiokohlensäureester, CO, CS_2 und freien Schwefel. $(C_2H_5O.CS_2)_2 = C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CS(OC_2H_5)_2 + CO + CS_2 + S_2$. — Mit alkoholischem Ammoniak entstehen xanthogensaures Ammoniak und Xanthogenamid. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = (C_2H_5O).CS_2NH_4 + S + (C_2H_5O).CS.NH_2$. — Alkoholisches Kali erzeugt xanthogensaures Kali, CO_2 und Schwefel. $2(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3KOH = 3C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5(OH) + CO_2 + S_2$ (DEBUS, *A.* 75, 122). — Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entweicht H_2S, es fällt Schwefel nieder und gelöst bleibt Kaliumxanthogenat (DEBUS). $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2KHS = 2C_2H_5O.CS_2K + H_2S + S$. — Anilin erzeugt Phenylthiourethan und Thiocarbanilid. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3C_6H_5(NH_2) = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5(OH) + H_2S$ (HOFMANN, *B.* 3, 773).

Isobutylxantogensäure $C_5H_{10}S_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.O.CS_2H$ (MYLIUS, *B.* 5, 974). — $K(C_4H_9O.CS_2)$. *Bildung.* Aus C_4H_9ONa und CS_2. — Gelblichweiße Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol. — $K.C_5H_9S_2O$. Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). Spec. Gew. = 1,3713 bei 15° (CLARKE, *B.* 11, 1505).

Aethylester $C_7H_{14}S_2O = (C_4H_9O).CS_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Isobutylxanthogensaurem Kalium und Jodäthyl. — Unangenehm riechendes, gelbes Oel. Siedep.: 227—228°. Spec. Gew. = 1,003 bei 17°.

Isobutylester $(C_4H_9O).CS_2(C_4H_9)$. Siedep.: 247—250°. Spec. Gew. = 1,009 bei 12°.

Isoamylester $(C_4H_9O).CS_2(C_5H_{11})$. Siedet nicht unzersetzt bei 265—270°.

Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9O.CS_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung von Kaliumisobutylxanthogenat (MYLIUS). — Schweres, gelbes Oel. Erstarrt nicht bei —10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylxanthogenamid $C_4H_9O.CS.NH_2$, isobutylxanthogensaures Ammoniak und Schwefel.

Isoamylxanthogensäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2O.CS_2H$. *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz $C_5H_{11}.CS_2K$ aus Fuselöl, Aetzkali und CS_2 (BALARD, *A.* 52, 313). — Es bildet dieselbe Krystalle und scheidet auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die freie Isoamylxanthogensäure als farblose, übelriechende Flüssigkeit ab (ERDMANN, *A.* 52, 318).

Das Ammoniaksalz krystallisirt in farblosen Prismen. — Das Bleisalz $(C_5H_{11}O.CS_2)_2Pb$ bildet glänzende Blättchen (JOHNSON, *A.* 84, 340). — Das Kaliumsalz giebt mit Kupfersalzen einen citronengelben, flockigen Niederschlag.

Der **Methylester** $(C_5H_{11}O.CS_2.CH_3)$ und der **Aethylester** $(C_5H_{11}O.CS_2.C_2H_5)$ werden durch Destillation des Kaliumsalzes mit $CH_3.SO_4K$ (resp. $C_2H_5SO_4K$) erhalten (JOHNSON); der **Isoamylester** durch Destillation von Isoamyldioxysulfocarbonat.

Isoamyldioxysulfocarbonat $(C_5H_{11}O.CS_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumisoamylxanthogenat (DESAINS, *A.* 64, 327; JOHNSON, *A.* 84, 336). — Gelbes Oel. Giebt bei der Destillation isoamylxanthogensaures Isoamyl $(C_5H_{11}O).CS_2.C_5H_{11}$ (D.). — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isoamylxanthogenamid $C_5H_{11}O.CS.NH_2$ und isoamylxanthogensaures Ammoniak. $(C_5H_{11}O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_5H_{11}O.CS.NH_2 + C_5H_{11}O.CS_2.NH_4 + S$.

Cetylxanthogensaures Kalium $C_{16}H_{33}O.CS_2K$. *Bildung.* Aus Cetylalkohol $C_{16}H_{33}(OH)$, Kali und CS_2 (PREVOSTAYE, DESAINS, *A.* 44, 319). — Krystalle wenig löslich in kaltem Alkohol. Auf Zusatz von Salzsäure wird sofort Cetylalkohol abgeschieden.

b) Diokohlensäureester $CO(SR)_2$. Diese Ester entstehen beim Erwärmen der Alkylrhodanide mit conc. H_2SO_4 (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 166). $2CN.SC_2H_5 + 3H_2O = CO(SC_2H_5)_2 + CO_2 + 2NH_3$. — Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Natriummercaptide (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 255). $COCl_2 + 2C_2H_5SNa = CO(SC_2H_5)_2 + 2NaCl$.

Die Dithiokohlensäureester sind unzersetzt siedende, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Von den isomeren Xanthogensäureestern unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak, wobei sie in Mercaptane und Harnstoff zerfallen. $CO(SC_2H_5)_2 + 2NH_3 = 2C_2H_5(SH) + CO(NH_2)_2$. Von alkoholischer

Kalilauge werden sie in CO_2 und Mercaptane zerlegt: $CO(SC_2H_5)_2 + H_2O = CO_2 + 2C_2$] Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° werden CO_2 und Mercaptane, ab Schwefelwasserstoff gebildet.

Methylester $CO(SCH_3)_2$. Siedep.: 169° (SCHMITT, GLUTZ).

Aethylester $CO(SC_2H_5)_2$. Siedep.: 196—197°. Spec. Gew. = 1,084 bei 23° (S

Isoamylester $CO(SC_5H_{11})_2$. Siedep.: 281° (SCHM., G.).

Aethylenester $COS_2.C_2H_4$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung mäßig Salpetersäure auf Perthiokohlensäureäthylenester $CS_3.C_2H_4$ in der Kälte (HUSEM*A* 126, 269). — Zolllange, sehr dünne, orthorhombische Tafeln. Schmelzp.: 31°. K Wasserstoffstrome destillirt werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$. Wird von conc. Salpetersäure in Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ übergefü

6. Monothiokohlensäure CH_2SO_2. Wie von Dithiokohlensäure, so leiten sic von der Monothiokohlensäure 2 Reihen von Estern ab:


$CS(OR)_2$


OR.CO.SR.

Aethersaure Salze CSO_2.RMe existiren aber nur von der zweiten Säure OR.CO.SM

1. **Symmetrische Thiokohlensäure** $CS(OR)_2$.

Diäthylester $CS(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben xanthogensaurem bei der Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat. $2(C_2H_5O.CS_2)_2 = CS(OC_2$] $(C_2H_5O).CS_2(C_2H_5) + CO + CS_2 + S_3$ (DEBUS, *A.* 75, 136). — Aus Chlorschwefelstoff $CSCl_2$ und Kaliumalkoholat (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 441). — Angenehm äth riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161—162°; spec. Gew. = 1,032 bei 1° (D.). Unlös Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Amn in der Kälte, in Rhodanammonium und Alkohol. $CS(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = NH_4CNS + 2$ (SALOMON). — Mit alkoholischem Kali entstehen Weingeist und thiokohlensaure $CS(OC_2H_5)_2 + H_2O = COS + 2C_2H_5(OH)$ und $COS + C_2H_5(OH) + KOH = (C_2H_5O)$ $+ H_2O$ (D.). — Alkoholisches Kaliumsulfhydrat bewirkt Spaltung in Mercapta $(C_2H_5O).COSK$. $CS(OC_2H_5)_2 + KHS = C_2H_5(SH) + (C_2H_5O).COSK$ (D.)

Dicarbothionsäure $S(CO_2.H)_2$. Aethylester $S(CO_2.C_2H_5)_2$. ***Bildung.*** Aus ameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Schwefelnatrium (V. MEYER, *B.* 2, 2

Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 180°. Zerfäll Barytwasser oder alkoholische Kalilösung in Schwefeläthyl und kohlensaures $S(CO_2.C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2S + 2CO_2$. — Eine analoge Sauerstoffverbindung $O(CO_2$. existirt nicht. Wenigstens entsteht eine solche nicht bei der Wechselwirkung von oxyd und Chlorameisenester. Aethylkohlensaures Natrium uud Chlorameisenester r nach der Gleichung: $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CO_2Na = CO_3(C_2H_5)_2 + NaCl + CO_2$ (*B.* 9, 847).

2. **Unsymmetrische Thiokohlensäure** RO.CO.SR. Die Ester dieser Säur stehen bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf Natriummercaptide: $ClCO_2.C$ $C_2H_5SNa = C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + NaCl$. Sie zerfallen bei der Einwirkung von alkoholi Ammoniak in Mercaptane und Carbaminsäureester: $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + NH_3 = C_2H$ $+ C_2H_5O.CO.NH_2$. Von alkoholischem Kali werden sie in Mercaptane, Alkohol un gespalten: $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH) + CO_2$. Es existiren Salze der alkylirten Thiocarbonsauren RO.CO.SMe. Dieselben entstehen Einleiten von COS in Gemische von Alkoholen und Aetzkali: $COS + KOH + C_2H$ $= C_2H_5O.COSK + H_2O$. Sie entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Kaliumal laten auf xanthogensaure Ester (s. S. 729). — Die freien Alkylthiokohlensäuren RO.C existiren nicht. Beim Versetzen der Salze mit einer Mineralsäure wird sofort K oxysulfid gebildet. $C_2H_5O.CO.SH = COS + C_2H_5(OH)$. Aehnlich wie aus den S der Xanthogensäure (oder unterschwefligen Säure) entsteht auch bei der Einwi von Jod auf die Salze der Thiokohlensäure ein Condensationsprodukt. $2C_2H_5O.CO$ $J_2 = 2KJ + (C_2H_5O.COS)_2$.

Aethylthiokohlensäure $C_2H_5O.COSH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz en beim Vermischen von xanthogensaurem Aethylester oder von symmetrischem Thiok säureester $CS(OC_2H_5)_2$ mit alkoholischem Kali (DEBUS, *A.* 75, 130); beim Einleite CO_2 in Kaliummercaptid (CHANCEL, *J.* 1851, 513); beim Einleiten von CSO in alkoho Kalilauge (BENDER, *A.* 148, 137). — *Darstellung.* Man leitet COS in sehr kalt geb concentrirte, alkoholische Kalilösung und krystallisirt das gefällte Salz aus 50—60° warmem A um (BENDER). — Lange, dünne Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Al nicht in Aether. Das trockne Salz zerfällt bei 170° in Schwefeläthyl, COS und Kaliumcar $2C_2H_5CO_2.SK = (C_2H_5)_2S + COS + K_2CO_3$. Beim Kochen des Salzes mit Wasse

…llige Zerlegung in Alkohol, H_2S u. s. w. ein: $2C_2H_5CO_2SK + 2H_2O = H_2S + K_2CO_3 + C_2H_5(OH) + COS$. Auch beim Kochen des Salzes mit Alkohol tritt COS auf (BENDER).

$(C_2H_5O.COS)_2Zn$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (DEBUS). — $(C_2H_5O.COS)_2Pb$. Krystallinischer, pulvriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (D.).

Kupfervitriol erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes anfangs einen weißen (milchigen) Niederschlag, der bald gelb und harzig wird. Aether entzieht dem gelben Niederschlage ein Oel $(C_2H_5O.COS)_2$?) und hinterlässt das Salz $3(C_2H_5CO_2S)_2Cu + Cu_2S$ als gelbes, unkrystallinisches Pulver. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol (DEBUS). — $C_2H_5.CO_2SAg$. Pflasterähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sehr leicht zersetzbar (DEBUS).

Verhalten des Kaliumsalzes gegen $HgCl_2$: SALOMON, *J. pr.* (2) 5, 477.

Aethylester $C_2H_5.CO_2.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und Natriummercaptid; — aus dem Kaliumsalz $C_2H_5O.COSK$ mit Bromäthyl und Alkohol (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 438). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 156°. Spec. Gew. = 1,0285 bei 18°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr auf 160°, in Mercaptan, CO_2 und Alkohol. $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(SH) + CO_2 + C_2H_5(OH)$.

Isobutylester $C_2H_5O.COS.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und Natriumisobutylmercaptan (MYLIUS, *B.* 6, 313). — Siedep.: 190—193°. Spec. Gew. = 0,9938 bei 1°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylmercaptan und Urethan $C_2H_5O.CO.NH_2$. Zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Isobutylmercaptan, CO_2 und Alkohol. $C_2H_5O.CO.SC_4H_9 + 2KHS + 2H_2O = C_4H_9.SH + C_2H_5(OH) + K_2CO_3 + 2H_2S$.

Aethylenester $C_8H_{14}S_2O_4 = (C_2H_5O.COS)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Salzes $C_2H_5O.COSK$ mit Aethylenbromid und absolutem Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 1). — Dickes, hellgelbes Oel von unangenehmem Geruche. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Thioglykol $C_2H_4(SH)_2$ und Urethan $C_2H_5O.CONH_2$. Alkoholisches Kali erzeugt, ebenfalls in der Kälte, äthylkohlensaures Salz und Thioglykol. $(C_2H_5O.COS)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CO_2K + C_2H_4(SH)_2$.

Aethylcarbonsulfid $C_6H_{10}S_2O_4 = (C_2H_5O)CO.S.S.CO(OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung des Thiosalzes $C_2H_5O.COSK$ (DEBUS, *A.* 75, 142). — Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Thiosalz $C_2H_5O.COSK$, Schwefelkalium und Schwefel. Leitet man NH_3 in die ätherische Lösung des Körpers, so scheidet sich Schwefel aus, und beim Eindampfen der ätherischen Lösung krystallisirt Allophansäureester $NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$, gelöst bleibt Aethylsulfid. $2(C_2H_5O.COS)_2 + 2NH_3 = 2C_2H_5N_2O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + S$ (DEBUS, *A.* 82, 255).

Isobutylthiokohlensäure $C_4H_9O.COSH$. Der Aethylester $C_4H_9O.SO.SC_2H_5$ dieser Säure entsteht aus Chlorameisensäureisobutylester und Natriummercaptid (MYLIUS, *B.* 6, 312). — Flüssig. Riecht nach Mercaptan und Kohlensäureester. Siedep.: 190—195°; spec. Gew. = 0,9939 bei 10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Mercaptan und Isobutylurethan $C_4H_9O.CO.NH_2$. — Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali werden Mercaptan $C_2H_5(SH)$, CO_2 und Isobutylalkohol gebildet.

Schwefelkohlenstoffderivate des Acetessigäthers: $C_2H_3O.C(CS)_2.CO_2.C_2H_5$. — $C_2H_3O.C\left(\begin{matrix}CS_2H\\CS.OC_2H_5\end{matrix}\right).CO_2.C_2H_5$ — s. S. 446.

7. **Chlorschwefelkohlenstoff** (Thiocarbonylchlorid) $CSCl_2$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei längerer Einwirkung von Chlor auf CS_2, oder beim Durchleiten eines Gemenges von CCl_4 und H_2S durch eine glühende Röhre (KOLBE, *A.* 45, 45). Leichter lässt es sich darstellen durch Eintragen von staubförmigem Silber in Perchlormethylmercaptan: $CCl_4S + Ag_2 = CCl_2S + 2AgCl$ (RATHKE, *A.* 167, 204). Schwefel und Chlorkohlenstoff CCl_4 wirken bei 130° leicht aufeinander ein. $CCl_4 + S_2 = CCl_2S + 2SCl$ (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 418). (Ist bis jetzt nicht völlig frei von Chlorkohlenstoff oder Chlorschwefel erhalten worden.) — Rothe, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 71—74°. Raucht an der Luft. Geht beim Stehen am Lichte in eine krystallisirte, polymere Modification über. Zerfällt mit wässriger Kalilauge in Chlorid, Carbonat und Sulfid. $CSCl_2 + 4KOH = 2KCl + K_2CO_3 + K_2S + 3H_2O$. Dieselbe Zersetzung erfolgt mit NH_3, nur entsteht daneben noch Rhodanammonium. Neutrales Kaliumsulfit wirkt heftig ein: $CSCl_2 + 2K_2SO_3 + KHSO_3 = C(SO_3K)_2(SH) + 2KCl$. Chlorschwefelkohlenstoff ist überhaupt sehr reactionsfähig: mit allen primären Alkoholbasen erzeugt er Senföle: $CSCl_2 + NH_2R = CS.NR + 2HCl$.

Die polymere Modifikation $(CSCl_2)_x$ bildet grofse, farblose Krystalle von scl Geruch. Schmelzp.: 112,5°. Hält sich an der Luft unverändert. Mit Wasser flüchtig. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 180° in die ursprüngliche, flüssig fikation über.

Verbindung $C_2Cl_6S_3 = S\left(C\left\langle\begin{matrix}Cl_2\\SCl\end{matrix}\right.\right)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben CCl_4 u chlormethylmercaptan CCl_4S, beim Einleiten von trocknem Chlor in mit wenig (¹/ versetzten Schwefelkohlenstoff (RATHKE, *A.* 167, 209). — *Darstellung.* Man ver bei der Darstellung von Perchlormethylmercaptan (S. 141). Aus dem Rohprodukt Mercaptan durch Destillation abgeschieden. Sowie der Siedepunkt auf 175° gestiegen i bricht man die Destillation und schüttelt den Rückstand mit Kaliumsulfit (um beig CCl_4S zu zerstören). Man bringt nun die Flüssigkeit im Kältegemisch zum Erstarren, flüssigen Antheile ab und krystallisirt den festen Körper aus Alkohol um. — Farblo glänzende, platte Prismen. Schmelzp.: 57,4°. Zersetzt sich bei der Destillatio leicht löslich in Aether, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird von K_2SO_3, in de nicht angegriffen.

Chlorsulfoform $C_2Cl_2S_3 = (CCl)_2S_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines G von C_2Cl_6, C_2Cl_4 und wenig C_2Cl_2 mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Bei Abw von C_2Cl_2 entsteht der Körper nicht (HARTLEY, *Z.* 1867, 127). — Krystallisirt u mirt in feinen Nadeln. Schmilzt nicht unter 250° und sublimirt vor dem Sc Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2, CCl_4. Beim Erhit mäfsig starker Salpetersäure, im Rohr auf 120—130°, entstehen Schwefelsäure und I schuppen ($C_2Cl_2SO_2$?).

8. Selenkohlenstoff CSe_2. Selen verbindet sich nicht direkt mit Kohlenstoff. beim Ueberleiten von SeO_2 über glühende Kohlen wird kein Selenkohlenstoff g Sehr geringe Mengen dieses Körpers entstehen, wenn ein Gemenge von CCl_4 un durch eine rothglühende Röhre geleitet wird (RATHKE, *A.* 152, 199). — Aeufserst s und unangenehm riechende Flüssigkeit von hellgrünlich-gelber Farbe.

Selenxanthogensaures Kalium $C_2H_5O.CSe_2K$ wird beim Vermischen de Selenkohlenstoffes mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol erhalte krystallisirt in gelben Nädelchen und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkoh ist sehr leicht zersetzbar (RATHKE).

9. Carbaminsäure $NH_2.CO.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt. Carbam Salze finden sich im Serum des Hundeblutes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 423). Ca saures Ammoniak bildet sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Am in der Kälte, und zwar sowohl der trocknen als der feuchten Gase. Es verbind 2 Vol. NH_3 mit 1 Vol. CO_2 (GAY-LUSSAC; DAVY; — ROSE, *A.* 30, 47). $2NH_3 + CO_2 = NH_2.CO_2.NH_4$. (Dieses Salz findet sich daher auch im käuflichen, festen Amm carbonat). Selbst beim Einleiten von NH_3 und CO_2 in Wasser entsteht carbami Salz (DIVERS, *J.* 1870, 269). Dasselbe Salz entsteht auch bei der Oxydation von Leucin und Tyrosin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (DRECHSEL, *J. pr.* 417; 16, 187, — vergl. HOFMEISTER, *J. pr.* [2] 14, 173). Natriumcyanamid geht Erhitzen mit wässrigem Alkohol zum Theil in carbaminsaures Natrium über. $CN... + 2H_2O = NH_2.CO_2Na + NH_3$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 329). — Versetzt m carbaminsaures Salz mit einer Mineralsäure, so wird sofort CO_2 entwickelt. $NH_2.CO... + HCl = NH_4Cl + NH_2.CO_2H$ und $NH_2.CO_2H = CO_2 + NH_3$. Die carbaminsaure sind beständiger, doch zersetzen sie sich in wässriger Lösung schon in der Kälte. auch langsam, rasch in der Wärme, unter Bildung von NH_3 und kohlensaurem $NH_2.CO_2K + H_2O = NH_3 + KHCO_3$. Von den Carbonaten unterscheiden sie sich ihre Löslichkeit in Wasser. Carbaminsaure Alkalien geben in verdünnter Lösun $CaCl_2$ keinen Niederschlag. Die carbaminsauren Alkalien zerfallen beim Glühen in und Cyanate: $NH_2.CO_2K = CNOK + H_2O$. Die Salze der Erden unterliegen einer g Zerlegung, nur zersetzen sich die gebildeten Cyanate gleich weiter: $(NH_2.CO_2)_2Ba = (CN... + 2H_2O$ und $(CNO)_2Ca = CN.NCa + CO_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 199). We ständiger als die Salze sind die Ester der Carbaminsäure.

Salze: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 180.

$NH_4.(CO_2.NH_2)$. *Darstellung.* Man leitet in abgekühlten, absoluten Alkohol tr Kohlensäure- und Ammoniakgas, erhitzt die Krystalle mit dem Alkohol im Rohr auf 100- und presst sie dann ab (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283). Darstellung nach DIVERS: *J.* 1870 — Blättchen. Löst sich unzersetzt und unter merklicher Abkühlung in 1½ Thln. Wasse

ösung hält bald kohlensaures Ammoniak. Löst sich in 2 Thln. conc. Ammoniak von 15° und ann daraus durch Abkühlen krystallisirt erhalten werden (DIVERS). Zerfällt bei 59—60° ollständig in CO_2 und NH_3. Dissociationsspannung: NAUMANN, *A.* 160, 1; HORSTMANN, *A.* 37, 48. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° in Harnstoff $CO(NH_2)_2$ über. — $Na.CH_2NO_2$ - xH_2O. *Bildung.* Beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in mmoniak mit Natriumalkoholat (DRECHSEL). — Prismen. Verliert über Schwefelsäure alles rystallwasser. Leicht löslich in Wasser. Das wasserhaltige Salz hinterlässt beim Glühen atriumcarbonat; das wasserfreie Salz hinterlässt Natriumcyanat. — $K.CH_2NO_2$. Zerfließlich. - $Ca(CH_2NO_2)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet in starkes Ammoniak CO_2 ein und setzt alkmilch hinzu, so lange diese sich löst. Dann filtrirt man direkt in das gleiche Volumen auf ° abgekühlten absoluten Alkohols. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch von absolutem lkohol und starkem Ammoniak gewaschen (DRECHSEL). — Feines Krystallpulver. Löst sich klar Wasser, die Lösung wird rasch trübe. Die Lösung des Salzes in Ammoniak ist um so beändiger, je concentrirter das Ammoniak ist. Zersetzt sich ziemlich rasch an der Luft. Wird n Säuren, selbst von Essigsäure, sofort unter Brausen zerlegt. Hinterlässt bei 100° ein Geenge von $CaCO_3$ und unzersetztem Salz. $2(CH_2NO_2)_2Ca + H_2O = CO_2 + 2NH_3 + N_2H_4Ca_2C_2O_4 = CaCO_3 + (CH_2NO_2)_2Ca]$. Beim Glühen hinterbleibt Cyanamidcalcium $CN.NCa$. — Verhalten n carbaminsaurem Ammoniak gegen $CaCl_2$: DIVERS, *J.* 1870, 270; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 39 und 183. — $Sr(CH_2NO_2)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung rsetzt sich noch schneller als jene des Calciumsalzes. — $Ba(CH_2NO_2)_2$. Aeufserst unbeständig. Wie es scheint, bildet das Baryumsalz mit $BaCl_2$ ein beständigeres Doppelsalz.

Carbaminsäureester entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorameisenster oder auf Kohlensäureester. $ClCO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = NH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl$; — $CO_3(C_2H_5)_2 + NH_3 = NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.(OH)$. Sie bilden sich ferner beim Stehenlassen iner Lösung von Chlorcyan in Alkoholen: $2C_2H_6O + CNCl = C_2H_5Cl + NH_2.CO_2.C_2H_5$ nd beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (neben Allophansäureester). $CNOH + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5$. — Harnstoff verbindet sich in höherer Temperatur mit lkoholen zu Carbaminsäureestern. $CO(NH_2)_2 + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3$. (Um as freie Ammoniak zu binden, wendet man besser salpetersauren Harnstoff an). Die arbaminsäureester sind fest und unzersetzt flüchtig. Durch Erhitzen mit Ammoniak n Rohr zerfallen sie in Harnstoff und Alkohole. Der Wasserstoff der Amidogruppe ann in ihnen durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersteren rt entstehen durch Vereinigen von Isocyansäureäthern mit Alkoholen. $[C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = N(C_2H_5)H.CO_2.C_2H_5]$ oder durch Vermischen von Chlorameisenester mit lkoholbasen $[Cl.CO_2.C_2H_5 + NH_2(CH_3) = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HCl]$. Durch Behandeln er Carbaminsäureester mit Säurechloriden können Säureradikale eingeführt werden: $NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.Cl = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + HCl$. — Gegen Aldehyde verlten sich die Carbaminsäureester wie Alkoholbasen, d. h. sie verbinden sich mit Aldehyden irekt und unter Wasseraustritt. Namentlich bei Gegenwart von etwas starker Salzsäure folgt die Vereinigung rasch (BISCHOFF, *B.* 7, 608, 1078).

Methylester (Urethylan) $C_2H_5NO_2 = NH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus CNCl und olzgeist (ECHEVARRIA, *A.* 79, 110). — Längliche Tafeln. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 177°. — 0 Thle. Wasser von 11° lösen 217 Thle., und 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 73 Thle.

Aethylester (Urethan) $C_3H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenter und NH_3 (DUMAS, *A.* 10, 284); — aus Kohlensäureäthylester und Ammoniak AHOURS, *A.* 56, 266); — die Lösung von Chlorcyan in Alkohol hält nach einiger Zeit ohlensäureester und Carbaminsäureester (WURTZ, *J.* 1851, 505); — beim Einleiten von ansäure in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 58, 260). — Beim Erhitzen von salpetersaurem arnstoff mit absolutem Alkohol auf 120—130° (BUNTE, *A.* 151, 181). — Blättchen. hmelzp.: 47—50° (CREATH, *B.* 8, 384). Siedep.: 180° (WURTZ). Leicht löslich in Allkohol, sehr leicht in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in Harnstoff über.

Normalpropylester $C_4H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_3H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von ropylalkohol mit Harnstoff (CAHOURS, *J.* 1873, 748); aus Chlorameisensäurepropylester nd NH_3 (ROEMER, *B.* 6, 1102). — Lange Prismen. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 194—196° (C.). hr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether.

Isobutylester $C_5H_{11}NO_2 = NH_2.CO_2.C_4H_9$. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 206—207° MYLIUS, *B.* 5, 973). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (HUMANN, . 95, 372).

Isoamylester $C_6H_{13}NO_2 = NH_2.CO_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureisoamylester und wässrigem Ammoniak (MEDLOCK, *A.* 71, 106). — Nadeln. Schmelzp.: 60°; edep.: 220°. Löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser.

Methylcarbaminsäureäthylester $C_4H_9NO_2 = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 170° (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 124).

Dimethylcarbaminsäureester $C_5H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 139—140° (SCHREINER).

Aethylcarbaminsäureäthylester $C_5H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Isocyansäureäther $C_2H_5.NCO$ mit absolutem Alkohol auf 100° (WURTZ, *J.* 1854, 565); aus Aethylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Flüssig. Siedep.: 174—175°. Spec. Gew. = 0,9862 bei 21°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, NH_3, CO_2 und Aethylamin.

Propylcarbaminsäureäthylester $C_6H_{13}NO_2 = NH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Propylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Siedep.: 186°.

Isoamylcarbaminsäureäthylester $C_8H_{17}NO_2 = NH(C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Chlorameisenäthylester (CUSTER, *B.* 12, 1329). — Dickflüssiges, bitterschmeckendes Oel. Siedep.: 218°. Spec. Gew. = 0,93. Fast unlöslich in Wasser.

Diisoamylcarbaminsäureäthylester $C_{13}H_{27}NO_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diisoamylamin und Chlorameisenester (CUSTER, *B.* 12, 1334). — Oel. Siedep.: 246—247°. Erstarrt nicht bei — 20°.

Taurocarbaminsäure, Uramidoisäthionsäure $C_3H_8N_2SO_4 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Tritt in kleiner Menge im Harn auf, wenn Taurin innerlich eingenommen wird (E. SALKOWSKI, *B.* 6, 744); beim Verdunsten einer gemischten Lösung von Taurin und Kaliumcyanat entsteht das Kaliumsalz (SALKOWSKI, *B.* 6, 1192).

Die Säure bildet quadratische Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 130—140° in CO_2, NH_3 und Taurin. — Wird nicht gefällt durch Bleiessig. — $Ba(C_3H_7N_2SO_4)_2$. Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). — $Ag.C_3H_7N_2SO_4$. Lange, strahlige Krystallbüschel.

Acetylcarbaminsäureester $C_5H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Carbaminsäureäthylester und Chloracetyl (SALOMON, KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 9, 299) oder Essigsäureanhydrid (M'CREATH, *B.* 8, 1182) auf 100°. — Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien leicht verseift; mit alkoholischem Kali entstehen Essigester $C_2H_3O_2.C_2H_5$, K_2CO_3 und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104). — Beim Erhitzen von Carbaminsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen nur Acetamid, CO_2 und Essigester. $NH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = N(C_2H_3O)H_2 + CO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$.

Oxalcarbaminsäureäthylester $C_7H_{11}NO_5 = NH\langle{}^{CO_2.C_2H_5}_{C_2O_2.OC_2H_5}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid mit Urethan. $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = (CO_2.C_2H_5).NH.(C_2O_3.C_2H_5)$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 292). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 45°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Carbaminsäureester und Aldehyde. 1. *Derivate des Acetaldehyds.* **Aethylidenurethan** $C_8H_{16}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Aldehyd mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, *B.* 7, 160); bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$, Urethan und starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 629). — Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren rasch in Aldehyd und Urethan.

Chloräthylidenurethan $C_8H_{15}ClN_2O_4 = CH_2Cl.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ mit einer kleinen Menge starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 630); beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltigen Alkohol (BISCHOFF, *B.* 5, 81). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether und Alkohol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. — Verhalten: BISCHOFF, *B.* 5, 83.

Dichloräthylidenurethan $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 = CHCl_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber (STENHOUSE, *A.* 33, 92; BISCHOFF, *B.* 5, 82). In dieser Reaktion entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber Chlorcyan, das mit dem Alkohol Urethan liefert. Andererseits erzeugt das Chlor aus dem Alkohol Dichloracetal und Salzsäure. Urethan und Dichloracetal reagiren dann aufeinander, bei Gegenwart von Salzsäure: $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 2NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 + 2C_2H_6O$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und in warmem Ammoniak.

Chloralurethan $C_5H_8Cl_3NO_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Vertzen einer Lösung von Urethan in Chloral mit starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 631). Blättrige Masse. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich kaltem Wasser; wird von heifsem Wasser in Chloral und Urethan gespalten. Zerfällt, im Erhitzen für sich, schon bei 100° in seine Componenten.

Bromalurethan $C_5H_8Br_3NO_3 = CBr_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie Chloralethan (BISCHOFF, *B.* 7, 632). — Pulvriger Niederschlag. Schmelzp.: 132°. Unlöslich in asser.

Aethylidenpropylurethan $C_{10}H_{20}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2C_3H_7)_2$. *Bildung.* Man rsetzt eine Lösung von Carbaminsäurepropylester in Aldehyd mit etwas Salzsäure ISCHOFF, *B.* 7, 1082). — Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. **Derivat des Butyrchlorals** $C_7H_{12}Cl_3NO_3 = C_4H_6Cl_3(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* us Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 632). — Kleine rismen. Schmelzp.: 123—125°. Zerlegt sich leicht beim Erhitzen.

3. **Derivat des Isovaleraldehyds** $C_{11}H_{22}N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *ildung.* Aus Isovaleraldehyd, Urethan und wenig conc. Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 63). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt im Erwärmen mit verdünnten Säuren in Urethan und Isovaleraldehyd.

$C_{11}H_{21}ClN_2O_4 = C_5H_9Cl.(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Isovaleraldehyd, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Beständiger als das chlorfreie Produkt. Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ur allmählich.

4. **Derivat des Furfurols** $C_{11}H_{16}N_2O_5 = C_4H_3O.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus urfurol, Urethan und etwas Salzsäure, unter Abkühlen (BISCHOFF, *B.* 7, 1081). — adeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirt in langen, dünnen Nadeln. Unlöslich in Wasser, ehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten äuren.

Cyancarbaminsäure (Cyanamidokohlensäure) $NH(CN).CO_2H$ s. S. 711.

D. Dithiocarbaminsäure $NH_2.CS_2H$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz bildet sich im Zusammentreffen von CS_2, NH_3 und Alkohol, in der Kälte. $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2NH_4$ ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4, 96; DEBUS, *A.* 73, 26).

Aus dem Ammoniaksalz kann durch verd. Salzsäure und gleichzeitiges Abkühlen auf —10° die freie Dithiocarbaminsäure in farblosen Nadeln gefällt werden. Sie eagirt sauer und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt sie in CS_2 und dithiocarbaminsaures Ammoniak. $2NH_2.CS_2H = CS_2 + NH_2.CS_2.NH_4$ (MULDER, *A.* 168, 232). Die freie Säure geht in conc. wässriger Lösung nach in Rhodanwasserstoff über. $NH_2.CS_2H = CNSH + H_2S$ (DEBUS). Die Salze gehen bei 100° in Rhodanide über. $NH_2.CS_2Me' = CNS.Me' + H_2S$.

Salze: DEBUS. — $NH_4.(NH_2.CS_2)$. *Darstellung.* Man leitet in 600 Thln. Alkohol (von 5°/₀) das Ammoniak aus 150 Thln. NH_4Cl (und 300 Thln. Kalk), fügt 96 Thle. CS_2 hinzu und lässt bei 30° krystallisiren (MULDER, *A.* 168, 232). — Lange, dünne, citronengelbe Prismen. Zerfliefst an feuchter Luft. Löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Aldehyden unter Wasseraustritt: $NH_2.CS_2.NH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O$ (MULDER, *A.* 168, 235). $Zn(NH_2.CS_2)_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Pb(NH_2.CS_2)_2$. Weifser Niederschlag. — $Cu(NH_2.CS_2)_2$. ber, pulvriger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag, der auf atz von überschüssigem Eisenchlorid weifs wird. (Unterschied der thiocarbaminsauren lze von den Rhodaniden.)

Aethylester $C_3H_7NS_2 = NH_2.CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in odanäthyl. $C_2H_5CNS + H_2S = NH_2.CS_2.C_2H_5$ (JEANJEAN, *J.* 1866, 501). Das Einleiten von H_2S muss unter dem Druck einer Wassersäule von 6 Fufs Höhe und bei 100° olgen (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 29). — Rhombische Krystalle (aus Aether), von angenehmem Geruche. Schmelzp.: 41—42°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Mercaptan und Rhodanammonium. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5(SH) + NH_4.CNS$. — Aehnlich wirkt alkoholisches Kali: $NH_2.CS_2.C_2H_5 + KOH = C_2H_5(SH) + KCNS + H_2O$. — Giebt mit $HgCl_2$, $AgNO_3$ und $CuSO_4$ weifse Niederschläge (S., C.). — Verbindet sich direkt mit Alkyljodüren zu krystallisirten Verbindungen. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_5J$ (JEANJEAN).

Isopropylester $C_4H_9NS_2 = NH_2.CS_2.C_3H_7$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.SCN$ und H_2S (GERLICH, *A.* 178, 82). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 97°.

Alkylirte Dithiocarbaminsäuren. Salze dieser Säuren **entstehen be** sammenbringen von CS_2 mit primären Alkoholbasen: $2NH_2R + CS_2 = NHR.CS_2$ Versetzt man diese Salze mit Sublimat, so wird das entsprechende Quecksilber halten, und dieses zersetzt sich bei der trocknen Destillation unter Bildung von (Darstellung von Senfölen). $2NHR.CS_2NH_3R + HgCl_2 = 2NH_3RCl + (NHR.CS_2)$ $(NHR.CS_2)_2Hg = 2RN.CS + HgS + H_2S$. (S. 701.)

Aethyldithiocarbaminsaures Aethylamin $C_5H_{14}NS_2 = NH(C_2H_5).CS_2NH$ *Bildung.* Aus Aethylamin und CS_2 (HOFMANN, *B.* 1, 25). — *Darstellung.* Man eine im Kältegemisch (aus Eis und Kochsalz) befindliche Lösung von Aethylamin in ab Aether allmählich mit wenig überschüssigem Schwefelkohlenstoff (RUDNEW, Ж. 10, 188)

Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (H.). Leicht löslich in und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Die alkoholische Lösung zerfällt, schon a Wasserbade, zum Theil in H_2S und Diäthylthioharnstoff $CS(NH.C_2H_5)_2$. Jod wi eine alkoholische Lösung des Salzes nach der Gleichung: $5C_5H_{14}NS_2 + 6J = 2CS.NC$ $CS(NH.C_2H_5)_2 + 2CS_2 + 6NH(C_2H_5).HJ + 3S$ (RUDNEW).

Die freie Säure wird aus dem Aethylaminsalz durch wenig Salzsäure als ei krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Durch überschüssige Salzsäure wird sie i und Aethylamin zersetzt. — Das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der beim I mit Wasser in Schwefelsilber und Aethylsenföl zerfällt. $2NH(C_2H_5).CS_2Ag = A$ $2CSNC_2H_5 + H_2S$ (HOFMANN, *B.* 1, 170).

Trimethylcarbindithiocarbaminsäure $C_5H_{11}NS_2 = NH[C(CH_3)_3].CS_2H$. Di methylcarbinsalz $NH(C_4H_9).S_2.NH_3.C(CH_3)_3$ dieser Säure entsteht beim Eingießen v in eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung von Trimethylcarbinamin $NH_2.C(CH_3)_3$ (RU Ж. 11, 170). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, ist aber sehr unbeständig un wickelt leicht Trimethylcarbinamin.

Isoamyldithiocarbaminsäure $C_6H_{13}NS_2 = (C_5H_{11}).NH.CS_2H$. Das Isoa aminsalz $NH(C_5H_{11}).CS_2.NH_3(C_5H_{11})$ dieser Säure entsteht beim Vermischen vo mit Isoamylamin und Aether (HOFMANN, *J.* 1859, 379). — Das Salz krystallis Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser oder Aether. Salzsäure sc die freie Isoamyldithiocarbaminsäure als ein allmählich erstarrendes Oel ab.

Allyldithiocarbaminsäure $C_4H_7NS_2 = NH(C_3H_5).CS_2H$. *Bildung.* Die dieser Säure entstehen beim Vermischen von Allylsenföl mit den alkoholischen Lös von Alkalisulfhydraten. $C_3H_5.NCS + KHS = C_4H_6NS_2.K$ (WILL, *A.* 92, 60; vrgl. 35). — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Salze zerfallen unter Bildung von Senföl und von Sulfiden. — $NH_4.C_4H_6NS_2$. Blättchen. — $Na\bar{A}$ + — $K\bar{A}$. Große rhombische Tafeln. — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen. — I Citronengelber Niederschlag, färbt sich bald gelblich grau (*A.* 52, 36).

Thiuramsulfür $C_2H_4N_2S_3 = (NH_2.CS)_2S$. Das Ammoniumsalz dieser Säure l sich, neben thiokohlensaurem Ammoniak $CS_3(NH_4)_2$, aus CS_2, NH_3 und absolutem All in der Kälte. $4NH_3 + 2CS_2 = (NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 + H_2S$ (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4. Aus der Lösung krystallisirt zunächst das thiokohlensaure Salz und dann erst das ramsulfürsalz. Giebt man dem Alkohol aber etwas Campher, Phenol u. s. w. hinzu, so tallisirt zuerst das Thiuramsulfürsalz (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 137). — $(NH_4)_2.C_2H_2$ *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von je 20 g CS_2, 2 g Campher und 40 g Ammonia verstöpselten Gefäße an einem kühlen Orte stehen, bis keine Krystalle mehr abgesch werden. Dann gießt man die Flüssigkeitsschichten ab (die obere, orangenrothe Schicht dabei nicht mit den Krystallen in Berührung kommen), lässt die Krystalle an der Luft li bis sie fast farblos geworden sind, löst sie dann in möglichst wenig Wasser und verdunste Lösung im Exsiccator über Aetzkalk (HLASIWETZ, KACHLER).

Schiefprismatische, farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Al und noch weniger in Aether. Sehr zersetzlich. Das feuchte Salz zerfällt nach ei Wochen in H_2S und Rhodanammonium. $(NH_4)_2C_2H_2N_2S_3 = 2NH_4.CNS + H_2S$. — mit Blei- und Silbersalzen gelbliche Niederschläge, die rasch schwarz werden. — D Chlor oder saure Eisenchloridlösung entsteht Thiuramdisulfür. Aus dem Ammonia lässt sich durch verdünnte Mineralsäuren das freie Thiuramsulfür als ein Oel scheiden. Dasselbe ist aber äußerst unbeständig und zerfällt rasch in CS_2, H_2S, Sch und Rhodanammonium. Das Thiuramsulfür verhält sich wie eine zweibasische S — $Cu.C_2H_2N_2S_3$. Canariengelber Niederschlag. Ziemlich beständig. Wird von H_2S angegriffen.

Thiuramdisulfür $C_2H_4N_2S_4 = \begin{matrix} NH_2.CS.S. \\ NH_2.CS.S. \end{matrix}$ *Bildung.* Bei der Einwirkung von C oder saurer Eisenchloridlösung auf Thiuramsulfürammonium. $2(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 + 2F$

$= C_4H_4N_2S_4 + 2NH_4.CNS + 2NH_4Cl + 2FeCl_2$ (ZEISE, *A.* 48, 95; HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 141.) Bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf dithiocarbaminsaures Ammoniak (DEBUS, *A.* 73, 27). $2NH_2.CS_2.NH_4 + J_2 = (NH_2.CS_2)_2 + 2NH_4J$. — *Darstellung.* Man säuert eine verdünnte Lösung von Thiuramsulfüranmonium stark mit Salzsäure an und setzt so lange sehr verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, bis die blutrothe Rhodanfärbung nicht mehr verschwindet (H. K.). Perlglänzende Schuppen. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CS_2, Schwefel und Rhodanammonium. $C_2H_4N_2S_4 = CS_2 + S + NH_4.CNS$. Löst sich in alkoholischem Kali unter Bildung von Rhodankalium und (Mehrfach-) Schwefelkalium.

Dimethylthiocarbazinsäure $C_3H_8N_2S_2 = N(CH_3)_2.NH.CS.SH$. *Bildung.* Das Dimethylhydrazinsalz dieser Säure entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172). $CS_2 + 2(CH_3)_2N.NH_2 = N(CH_3)_2.NH.CS_2H.N(CH_3)_2.NH_2$. Das Salz bildet eine krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Liefert bei Bleiacetat ein Bleisalz, das beim Kochen unter Senfölgeruch zersetzt wird.

1. Monothiocarbaminsäure $NH_2.CSOH$. Es existiren zwei Reihen isomerer Ester dieser Säure:



$NH_2.CO.SR$ Carbaminthionsäure — $NH_2.CS.OR$ Thiocarbaminsäure.

Salze konnten nur von der $NH_2.CO.SH$-Säure dargestellt werden. Beide Esterarten entstehen bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf eine Lösung von Rhodankalium in Alkoholen. $C_2H_6O + CNSK + HCl = CH_2NSO.C_2H_5 + KCl$ (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358). Mit Holzgeist entsteht vorzugsweise der Ester $NH_2.CO.SCH_3$, mit Weingeist aber in gröfserer Menge der Ester $NH_2.CS.OC_2H_5$.

1. **Carbaminthionsäure** $NH_2.COSH$. $NH_2.CO.SNH_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenoxysulfid. $COS + 2NH_3 = NH_2.COSNH_4$ (BERTHELOT, *J.* 1868, 160.) Entsteht auch beim Einleiten von COS in wässriges Ammoniak, namentlich bei 0° (SCHMIDT, *B.* 10, 191). — *Darstellung.* Man sättigt absoluten Alkohol mit trocknem Ammoniakgas und leitet COS ein. Das ausgeschiedene Salz muss rasch filtrirt und mit Aether gewaschen werden (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 7, 474).

Farblose Krystalle. Aeufserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Das trockne Salz färbt sich an der Luft rasch gelb, unter Bildung von Schwefelammonium. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung im Rohr auf 100° entsteht kein Rhodanammonium, sondern nur Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat. $NH_2.COSNH_4 + 2H_2O = (NH_4)HS + (NH_4)HCO_3$ (KRETZSCHMAR). Das trockne Salz zerfällt im Rohr bei 130—140° in H_2S und Harnstoff. $NH_2.COS.NH_4 = (NH_2)_2CO + H_2S$ (K.). Die gleiche Zerlegung erfolgt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes in der Kälte mit Bleicarbonat (BERTHELOT) oder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat (SCHMIDT) schüttelt. (Rasche Darstellung von Harnstoff.) Säuren entwickeln aus dem Ammoniaksalz sofort Kohlenoxysulfid. Das Ammoniaksalz verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt z. B. mit Bittermandelöl: $NH_2.COSNH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.COS.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O$ (MULDER, *A.* 168, 240). Dass dem Ammoniumsalz die oben angenommene Formel und nicht etwa $NH_2.CS.ONH_4$ entspricht, ergiebt sich daraus, dass dasselbe mit Bromäthyl den Ester $NH_2.COS.C_2H_5$ liefert (FLEISCHER, *B.* 9, 991). Beim Behandeln des Ammoniaksalzes mit Quecksilberoxyd in der Kälte entsteht zunächst Ammoniumcyanat und dann erst Harnstoff. $NH_2.COS.NH_4 + HgO = CNO.NH_4 + HgS + H_2O$ (FLEISCHER, *B.* 9, 438).

Methylester $C_2H_5NSO = NH_2.CO.SCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig des isomeren Esters, beim Versetzen einer kochenden, conc. Lösung von Rhodankalium in Holzgeist mit überschüssiger Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). Grofse trikline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—98°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in das Mercaptan $CH_3(SH)$ und Harnstoff. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entstehen Methylmercaptan $CH_3(SH)$, Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Ammoniak.

Aethylester $C_3H_7NSO = NH_2.COSC_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in Thiochlorameisenester $Cl.COSC_2H_5 + 2NH_3 = NH_2.COSC_2H_5 + NH_4Cl$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 256); aus dem Ammoniaksalz $NH_2.COS.NH_4$ und Bromäthyl (FLEISCHER, *B.* 9, 991). Entsteht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester $CO(SC_2H_5)_2$ (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 32) und bei der Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). Blättrige Tafeln. Schmelzp.: 108°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Mercaptan; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge werden NH_3,

und Mercaptan gebildet. Wird von P_2O_5 in Rhodanäthyl übergeführt. — Giebt mit A $CuSO_4$ und $HgCl_2$ weifse Niederschläge (C., S.).

Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3 = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$. *Bildung.* V man ein rhodanessigsaures Salz mit Salzsäure, so geht die freiwerdende Rhodanessigsäur in Carbaminthioglykolsäure über. $CN.S.CH_2CO_2H + H_2O = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$ (N *J. pr.* [2] 16, 11; CLAESSON, *B.* 10, 1350). — Rechtwinklige Tafeln oder rhombische Pr Schmilzt unter Zersetzung bei 132—134° (CL.), bei 143° (N.). Leicht löslich in A und in warmem Wasser, weniger in Aether. Die trockne Säure zerfällt beim Schm in Cyansäure und Thioglykolsäure. $NH_2.CO.S.CH_2.CO_2H = CNOH + (SH).CH_2$. (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 69). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Absch von Thioglykolsäure. Beim Kochen mit conc. Salzsäure entstehen Thioglykolsäur Senfölessigsäure $(CS.N)CH_2.CO_2H$. Mit Salzen schwerer Metalle ($Ag.NO_3$...) wird thioglykolsaures Salz gebildet. Alkalien wirken langsam ein unter Bildung von NH Thioglykolsäure. Salpetersäure oxydirt zu Sulfoessigsäure $(SO_3H).CH_2.CO_2H$, Oxal CO_2, NH_3, H_2SO_4.

$KC_3H_4NSO_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (CLAESSO $Ca(C_3H_4NSO_4)_2 + 2H_2O$. Feine Prismen (CL.).

Methylester $C_4H_7NSO_3 = CH_3.C_3H_4NSO_3$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure mit Holzgeist und HCl; entsteht auch beim Versetzen einer siedenden L von rhodanessigsaurem Kalium in Holzgeist mit Schwefelsäure (von 50 %) oder bei hitzen von rhodanessigsaurem Methylester mit verdünnter Salzsäure (CLAESSON Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 75—80°. Liefert beim Behandeln mit Sublima Quecksilberverbindung von thioglykolsaurem Methylester. $2CH_3.C_3H_4NSO_3 + Hg$ $2H_2O = CO_2 + 2NH_4Cl + (CH_3O.CO.CH_2.S)_2Hg$. — Beim Kochen des Methylester Holzgeist und Jodmethyl wird Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$ gebildet.

Senfölessigsäure $CS.N.CH_2.CO_2H = CO\left\langle\begin{matrix}S.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle$ (?) — s. S. 285.

Carboimidocarbamin-Dithioglykolsäure $C_6H_8N_2S_2O_5 = NH.C\left\langle\begin{matrix}S.CH_2.CO_2H\\NH.CO.S.CH_2.C\end{matrix}\right.$

Bildung. Beim Abdampfen einer Lösung von Rhodanessigsäure in wasserhaltigem A (CLAËSSON, *B.* 14, 731). $2SCN.CH_2.CO_2H + H_2O = C_6H_8N_2O_5$. — Nadeln. Fast unl in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem. Schmilzt unter Zersetzung bei Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Salzsäure, in Carbamin glykolsäure, resp. CO_2, NH_3 und Thioglykolsäure. — Zerlegt Carbonate, wird aber Basen sehr leicht in Carbaminthioglykolsäure übergeführt.

Alkylirter Carbaminthionsäureester. **Aethylcarbamin-Thionsäureät ester** $C_5H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Mercaptan und Isoc säureäther $CO.NC_2H_5$, bei 120° (HOFMANN, *B.* 2, 118). — Oel. Schwerer als Wasser. Sie 204—208°. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in Mercaptan, CO_2 Aethylamin.

2. **Thiocarbaminsäureester** (Xanthogenamide) $NH_2.CS.OR$. Die Ester Thiocarbaminsäure entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Ester der Xanthogensäuren: $RO.CS_2.R_1 + NH_3 = RO.CS.NH_2 + R_1(SH)$. Es krystallisirte, nicht flüchtige Körper, welche von alkoholischem Kali in Rhodankal NH_3 und Alkohole zerlegt werden: $RO.CS.NH_2 + KOH = CNSK + NH_3 + R(OH)$. A alkoholisches Ammoniak bewirkt bei höherer Temperatur Spaltung in Rhodanammon und Alkohole (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 33). $RO.CSNH_2 + NH_3 = NH_4.CN$ R(OH). Die Xanthogenamide verbinden sich, nach Art primärer Basen, mit Aldehy unter Wasseraustritt: $2C_2H_5O.CS.NH_2 + C_5H_{10}O = (C_2H_5O.CS.NH)_2.C_5H_{10} + H_2O$.

Methylester $C_2H_5NSO_2 = NH_2.CSOCH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln der E $CH_3O.CS_2.CH_3$ oder $CH_3O.CS_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak (SALOMON, *J.* [2] 8, 115). — Schmelzp.: 43°.

Aethylester $NH_2.CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholisch Ammoniak auf äthylxanthogensaures Aethyl $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5$ (DEBUS, *A.* 75, 128). ät xanthogensaures Methyl $C_2H_5O.CS_2.CH_3$ (CHANCEL, *J.* 1851, 513) oder auf Aethyldioxys carbonat. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5O.CS.NH_2 + C_2H_5O.CS_2.NH_4 + S$ (DEBUS, 72, 11). — Monokline Pyramiden. Schmelzp.: 38° (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). Zien schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Zerfällt bei trockenen Destillation in Mercaptan, Cyansäure und Cyanursäure. $NHCSO.C_2H_5$ $C_2H_5(SH) + CNOH$. — Mit Aetzbaryt oder alkoholischem Kali entstehen Weingeist Rhodanmetall. — P_2O_5 erzeugt Rhodanäthyl (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 34). Mit Kupferchlorid oder salpetriger Säure entsteht ein Oxydationsprodukt $C_6H_{10}N_2SO$

Verbindungen mit Kupferchlorür u. s. w.: DEBUS, *A.* 82, 262. C_3H_7NSO.
Cl. *Bildung.* Beim Fällen einer wässrigen Lösung des Aethylesters mit überschüssigem
upfersulfat und dann mit Salzsäure. Kleine, weiße, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol).
st unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich mit brauner Farbe
heißem Alkohol. $2C_3H_7NSO.CuCl$. Farblose, schiefe, rhombische Tafeln. Unlöslich in
asser, leicht löslich in heißem Alkohol. $3C_3H_7NSO.CuCl$. $4C_3H_7NSO.CuCl$. Große,
serklare, rhombische Krystalle. — $2C_3H_7NSO.CuJ$. $3C_3H_7NSO.CuJ$. $C_3H_7NSO.CuCNS$.
$2C_3H_7NSO.3CuCNS$. — $C_3H_7NSO.10CuCNS$. $2C_3H_7NSO.PtCl_4$ (DEBUS, *A.* 72, 15).

Oxysulfocyanester $C_6H_{10}N_2SO_2 = S.\begin{matrix}CN.OC_2H_5\\CN.OC_2H_5\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten
n salpetriger Säure in mit Wasser angerührtes Xanthogenamid. $2C_3H_7O.CS.NH_2 + N_2O_3 = C_6H_{10}N_2SO_2 + 2H_2O + S + N_2O$. Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen
sung von Xanthogenamid mit Kupferchlorid. $6C_3H_7NSO + 4CuCl_2 = 4C_3H_7NSO.CuCl + C_6H_{10}N_2SO_2 + 4HCl + S$ (DEBUS, *A.* 82, 277). Dünne, prismatische Säulen (aus Alkohol).
erflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in
lkohol, weniger in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in CO_2, Alkohol, NH_3 und
chwefel. Giebt keine Fällungen mit $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AgNO_3$.

Xanthgoenamid und Isovaleraldehyd. Versetzt man ein Gemenge beider Körper
it etwas Salzsäure und dann mit Alkohol, so wird auf Zusatz von Wasser die Ver-
indung $C_5H_{10}(NH.CS.OC_2H_5)_2$ krystallinisch gefällt (BISCHOFF, *B.* 7, 1085). Dieselbe
ildet kleine Blättchen, löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 108°.
ntwickelt beim Erhitzen NH_3 und Cyansäure. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter
alzsäure in Xanthogenamid und Isovaleraldehyd.

Isobutylester $NH_2.CS.OC_4H_9$. *Bildung.* Aus Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9O.CS)_2$
nd alkoholischem Ammoniak (MYLIUS, *B.* 5, 976). Entsteht auch, neben dem isomeren
ster $NH_2.CO.SC_4H_9$, bei der Einwirkung von HCl auf ein Gemenge von Isobutyl-
kohol und Rhodankalium (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 380). Gelblichweiße, rhom-
sche Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 36°. Zerfällt bei der Destillation
rößtentheils in Isobutylmercaptan und Cyansäure.

Isoamylester $NH_2.CS.OC_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamyldioxysulfocarbonat und alko-
holischem Ammoniak (JOHNSON, *A.* 84, 337). — Oelig. Unlöslich in Wasser, leicht lös-
ch in Alkohol und Aether.

Alkylirte Thiocarbaminsäureester. **Aethylthiocarbaminsaures Aethyl.**
$C_5H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl $C_2H_5.NCS$ und Weingeist
i 110° (HOFMANN, *B.* 2, 117). Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: 204—208°. Zerfällt
im Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Alkohol, CO_2, H_2S und Aethylamin.
$NH(C_2H_5).CSOC_2H_5 + 2H_2O = C_2H_5(OH) + CO_2 + H_2S + C_2H_5.NH_2$. Mit conc. H_2SO_4
ntweicht COS.

Allylthiocarbaminsaures Aethyl $C_6H_{11}NSO = NH(C_3H_5).CS.OC_2H_5$. *Bildung.*
us Allylsenföl und Weingeist bei 100° (HOFMANN, *B.* 2, 119); entsteht auch, neben dem
hiocarbaminsaurem Salze $NH(C_3H_5).CS.K$, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali
f Senföl (WILL, *A.* 52, 30). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: 210—215° (H.); spec.
w. = 1,036 bei 14° (W.). Giebt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag (W.).

. **Carbamid, Harnstoff** $CH_4N_2O = CO(NH_2)_2$. *Vorkommen.* Im Harn aller Säugethiere,
sonders in dem der Fleischfresser. Menschenharn enthält 2—3% Harnstoff; die in 24
tunden im Harn ausgeschiedene Menge Harnstoff beträgt etwa 30 g. Im Harn der
anzenfressenden Vögel fehlt der Harnstoff, im Harn der fleischfressenden Vögel ist
was Harnstoff enthalten. Jedenfalls enthält der Harn der Fledermäuse Harnstoff; in
n eingetrockneten Excrementen der ägyptischen Fledermäuse fand POPP (*A.* 151, 51)
.8% Harnstoff und nur 1½% Harnsäure. Harnstoff findet sich in sämmtlichen
rganen der Plagiostomen (STÄDELER, *J.* 1858, 550; 1859, 611); im Blute des Menschen
nd der Säugethiere; im Chylus und der Lymphe verschiedener Säugethiere. Gehalt des
lutes, Chylus und der Lymphe an Harnstoff: WURTZ, *J.* 1859, 612, POISEUILLE, GOB-
Y, *J.* 1859, 612); — in der Glasfeuchtigkeit des Auges (MILLON, *A.* 66, 128, WÖHLER,
A. 66, 128); im menschlichen Fruchtwasser (WÖHLER, *A.* 58, 98); im Schweiße; im
eichel (RABUTEAU, *J.* 1873, 875). In der Kuhmilch; aus 8 Liter Molken erhielt
EFORT (*Z.* 1866, 190) 1,5 g Harnstoff; VOGEL (*J.* 1867, 932) 0,07 g Harnstoff aus 1 Liter
ilch. Gehalt verschiedener Organe u. s. w. an Harnstoff: PICARD, *J.* 1878, 994—995.

Bildung. Da Harnstoff identisch mit dem Amid der Kohlensäure ist, so entsteht er,
e überhaupt Säureamide, bei der Einwirkung von NH_3 auf Chlorkohlenoxyd (Chlorid der
ohlensäure) (NATANSON, *A.* 98, 289; BOUCHARDAT, *Z.* 1870, 58), beim Erhitzen von

Kohlensäureäthylester mit Ammoniak auf 180° (NATANSON). Beim Erhitzen von ca saurem Ammoniak im Rohr auf 130—140° (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283) oder Elektrolyse einer kaltgehaltenen, wässrigen Lösung dieses Salzes, unter beständigem des Stromes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 22, 481). — Aus thiocarbaminsaurem Ammonia $CO.S.NH_4 = (NH_2)_2CO + H_2S$) durch Erhitzen oder durch Schütteln mit PbC Wasser. — Cyansaures Ammoniak wandelt sich beim Verdunsten seiner wässrigen in Harnstoff um (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 12, 266 [1828]). — Beim Versetze ätherischen Lösung von Cyanamid mit wenig Salpetersäure fällt salpetersaurer H aus (CANNIZZARO, CLOËZ, *A.* 78, 230). $CN.NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$. Auch du handeln mit 50procentiger Schwefelsäure geht Cyanamid leicht in Harnstoff über MANN, *B.* 6, 1373). — Beim Behandeln von, mit viel NH_3 versetztem, Knallkup Schwefelwasserstoff (GLADSTONE, *A.* 66, 2). $C(NO_2)Cu.CN + H_2S = CH_2(NO_2).CN$ und $CH_2(NO_2).CN + 2NH_3 + H_2S = CO(NH_2)_2 + NH_4.CNS + H_2O$. — Beim E von Oxamid mit Quecksilberoxyd. $C_2O_2(NH_2)_2 + HgO = CO(NH_2)_2 + CO_2 + Hg$ (AMSON, *Grh. 1*, 404). — Harnstoff erscheint stets als letztes Umwandlung Oxydationsprodukt der Harnsäure. — Guanin giebt beim Behandeln mit S und Kaliumchlorat, neben anderen Produkten, Harnstoff (STRECKER, *A.* 118, 1 Guanidin zerfällt beim Kochen mit Baryt in NH_3 und Harnstoff. $CH_5N_3 +$ $CO(NH_2)_2 + NH_3$ (BAUMANN, *B.* 6, 1376). Auch beim Kochen von Kreatin mit entsteht, neben anderen Produkten, Harnstoff. — *Darstellung.* Aus Harn. D wird stark eingedunstet, dann mit starker Salpetersäure gefällt. Den Niederschlag löst kochendem Wasser, entfärbt die Lösung durch $KMnO_4$ und zerlegt den beim Erkalten tallisirenden salpetersauren Harnstoff mit $BaCO_3$. Man verdampft das Gemisch zur Troc zieht aus dem Rückstande den Harnstoff durch starken Alkohol aus. — Nach BE (*P.* 18, 84) wird der Harn im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mi Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man i Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und sättigt sie bei 50° mit Oxalsäure. Den tallisirten oxalsauren Harnstoff entfärbt man durch Thierkohle und zerlegt ihn dann durch — Die Entfärbung des salpetersauren Harnstoffes gelingt sehr gut, wenn man i Darstellung von Salpeteräther benutzt, d. h. ihn mit Alkohol und starker Salpetersäure d (MILLON, *A. ch.* [2] 8, 235). — Oder: man erhitzt den rohen salpetersauren Harns $^1/_2$Thl. H_2O und $^1/_{10}$Thl. roher Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes Kaliumchl (ROUSSIN, *J.* 1859, 612). — Auch kann man den Harn vorher entfärben durch Zus salpetersaurem Kupferoxydammoniak und ihn dann eindampfen (DE LUNA, *J.* 1860, 5 Aus Kaliumcyanat. Man versetzt Kaliumcyanat mit der äquivalenten Menge Amm sulfat, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol Nach WILLIAMS (*Z.* 1868, 352) wendet man besser Bleicyanat und Ammoniumsulfat Zur raschen Darstellung kleiner Mengen Harnstoff sättigt man in der Kälte conc. w Ammoniak mit Kohlenoxysulfid COS und schüttelt die Lösung mit in Wasser vertheilte weifs. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat hinterlässt beim Verdunsten Harnstoff. $2NH_3 = NH_2.COSNH_4 = NH_2.CO.NH_2 + H_2S$ (SCHMIDT, *B.* 10, 193).

Lange, quadratische Säulen. Spec. Gew. = 1,30 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); = (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Schmelzp.: 132° (LIUBAWIN, *B.* 3, 305). Sehr leicht lö Wasser, erheblich weniger in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zerfällt beim E wesentlich in NH_3 und Cyanursäure; daneben entstehen Biuret und Melanure $C_3H_4N_4O_2$. Aehnlich verläuft die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Ha bei der Cyanursäure, Cyansäure, Cyamelid, NH_3 und Melanurensäure gebildet (WELTZIEN, *A.* 107, 219). — Trocknes Chlor, in geschmolzenen Harnstoff geleitet e Cyanursäure, NH_3, NH_4Cl und Stickstoff (WÜRTZ, *A.* 64, 307). — Natriumhypo (oder Hypobromit) und salpetrige Säure zerlegen den Harnstoff in CO_2, Sticksto Wasser. $CO(NH_2)_2 + 3NaClO = Na_2CO_3 + NaCl + N_2 + H_2O + 2HCl$; — CO(N $2NHO_2 = CO_2 + N_4 + 3H_2O$. — Harnstoff entwickelt mit Kali, in der Kälte Ammoniak; beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er aber allmählich i und NH_3. Dieselbe Spaltung geht rasch vor sich, wenn man Harnstoff mit Was zugeschmolzenen Rohr über 100° erhitzt. Beim Erhitzen von Harnstoff mit Alk im zugeschmolzenen Rohr werden Carbaminsäureester gebildet (BUNTE, *A.* 151, 18 Harnstoff zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und CS_2 auf 100° in CO_2 und Rh ammonium (FLEURY, *A.* 123, 144). $2CO(NH_2)_2 + CS_2 = CO_2 + 2NH_4.CNS$. Sch kohlenstoff und Harnstoff setzen sich bei 110° um in COS und Rhodanammonium (L BURG, *B.* 1, 273); auch bei Gegenwart von Alkohol entstehen wesentlich dieselben Pro (COS und NH_4CNS) (LADENBURG, *B.* 2, 271). — Neutrale Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, und bei 100° nur sehr langsam auf Harnsto angesäuertes Kaliumpermanganat reagirt bei 100° sehr lebhaft und entwickelt 2 CO_2 auf je 1 Vol. Stickstoff (BÉCHAMP, *J.* 1856, 696). Eine angesäuerte $^1/_{100}$ Ne

ileonlösung ist bei 100° ohne Wirkung auf Harnstoff (TIEMANN, PREUSSE, *B.* 12, vrgl. LANGBEIN, *J.* 1868, 294).

Der Harnstoff verbindet sich direkt mit Säuren, einigen Basen und mit Salzen. ı Säuren verhält er sich wie eine einwerthige Base. Der Wasserstoff in den Amiden kann durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Mit Aldehyden vert sich der Harnstoff direkt und unter Wasserabscheidung. Beim Zusammenschmelzen Harnstoff mit Amidosäuren entstehen, unter Entwickelung von NH_3, sogen. Urasäuren.

Tabellen für das spec. Gewicht von Harnstofflösungen: SCHMIDT, *Fr.* 1, 242.

Nachweis von Harnstoff. Die conc. wässrige Harnstofflösung giebt mit Salpeter- und Oxalsäure krystallisirte Niederschläge. Uebergiefst man ein Harnstoffkrysen mit einem Tropfen fast concentrirter, wässriger Furfurollösung und fügt sogleich Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) hinzu, so entsteht sehr rasch eine violette ung, die nach einigen Minuten in purpurviolett übergeht (SCHIFF, *B.* 10, 774).

Quantitative Bestimmung des Harnstoffes. 1) Nach BUNSEN (*A.* 65, 875). erhitzt Harnstoff mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung im Rohr auf 220—240° wägt das gebildete Baryumcarbonat. Soll diese Methode auf Harn angewendet n, so ist zu berücksichtigen, dass auch andere Harnbestandtheile (Kreatinin, Allan- Harnsäure u. s. w.) bei dieser Reaktion Ammoniumcarbonat, resp. $BaCO_3$ liefern. nügt daher nicht, das Baryumcarbonat zu wägen, man muss auch das gebildete oniak bestimmen, und nur, wenn auf 1 Mol. CO_2 2 Mol. NH_3 erhalten werden, entıt das Resultat genau dem Gehalte an Harnstoff. Man vermischt gleiche Volume und alkalischer Chlorbaryumlösung (gesättigte, wässrige Chlorbaryumlösung mit 0 ccm 30procentiger Natronlauge pro Liter), filtrirt nach einigen Minuten und titrirt m des Filtrats mit $^1/_{10}$ Normalsäurelösung, während andere 15 ccm sofort in ein eingeschlossen und 4 Stunden lang auf 220—230° erhitzt werden. Dann wird das lete Baryumcarbonat abfiltrirt, im Filtrate das freie Alkali mit Säurelösung titrirt Alkaligehalt darf sich bei reinem Harnstoff nicht geändert haben) und dann das in ıg befindliche Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. in gewöhnlicher bestimmt. Das Baryumcarbonat wird gewogen und darin die Kohlensäure beıt, durch Zerlegen mit Salzsäure. Hierbei überzeugt man sich, ob ungelöstes Baryumzurückbleibt. In der salzsauren Lösung des Barytniederschlages ist dann noch auf äure zu prüfen (E. SALKOWSKI, *B.* 9, 719). Bemerkungen zu der Methode von EN: SCHULTZEN, NENCKI, *Fr.* 11, 326; TRESKIN, *Fr.* 11, 327.

Gasometrisch. Man übergiefst den Harn mit bromirter Natronlauge (100 g NaOH in 250 ccm Wasser und dazu 25 g Brom (KNOP, *Fr.* 9, 226)) und fängt den entlten Stickstoff über Wasser auf. Apparat hierzu: HÜFNER, *J. pr.* [2] 3, 1. Fehlern: SCHLEICH, *J. pr.* [2] 10, 263. (Im Harn entwickeln auch andere Bestandtheile NaBrO Stickstoff). Wendet man stets einprocentige Harnstofflösungen an, so lässt ler Harnstoffgehalt (im Harn) durch folgende Formel berechnen:

$$h = \frac{v.b - b_1}{760\,(1 + \alpha.t)} \cdot \frac{1}{354,3}$$

= das abgelesene Volumen Stickstoff bei der Temperatur $t°$ und dem Barometer- b bedeutet; b_1 = Tension des Wasserdampfes; α = der Ausdehnungscoëfficient 0,00366. ilt der Harn mehr als 1 % Harnstoff, was durch einen vorläufigen Versuch ermittelt so ist derselbe entsprechend zu verdünnen (HÜFNER, *H.* 1, 350). Nach FENTON 1, 1263) sollen mit Natriumhypochlorit genauere Resultate erhalten werden, als Natriumhypobromit. Nur darf das Hypochlorit kein freies Alkali enthalten, sondern icarbonat. Bei Gegenwart freien Alkalis entsteht nämlich Cyanat: $2CO(NH_2)_2 + 3ClO + 2NaOH = N_2 + 2NaCNO + 3NaCl + 5H_2O$.

Nach LIEBIG (*A.* 85, 289). Aus einer verdünnten Harnstofflösung (Harn) wird durch nnte Quecksilbernitratlösung aller Harnstoff gefällt. Der Niederschlag enthält auf l. Harnstoff 2 Atome Quecksilber. Um den Moment der völligen Ausfällung zu been, versetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit Sodalösung. So lange noch Harnin Lösung ist, bildet sich ein weifser Niederschlag; ist aller Harnstoff ausgefällt, zeugt Soda einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz. Theoretisch en zum Ausfällen von 1 Thle. Harnstoff 7,2 Thle. HgO; die Endreaktion (gelber rschlag mit Soda) tritt aber erst ein, wenn auf 1 Thle. Harnstoff 7,72 Thle. HgO ucht sind. Als Normallösung benutzt man eine Lösung von 71,48 g Quecksilber von 77,2 g HgO in Salpetersäure, verdünnt auf 1 Liter. Oder man wägt 96,855 g nat ab, fällt mit verdünnter Natronlauge und löst das gefällte Oxyd, nach dem ben, in der nöthigen Menge Salpetersäure. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. ccm. der Quecksilberlösung entspricht dann 10 mg Harnstoff. — Da Phos-

phorsäure stets im Harn vorkommt und dieselbe mit Quecksilbernitrat el eine Fällung erzeugt, so muss sie zunächst entfernt werden. 40 ccm Harn mit 20 ccm Barytlösung (1 Vol. Baryumnitratlösung und 2 Vol. kalt gesättigte barytwasser) versetzt, der Niederschlag durch ein trocknes Filter filtrirt un Filtrat 15 ccm (= 10 ccm Harn) zum Titriren verwendet. (Enthält der Harn viel Ph säure, Schwefelsäure oder Ammoniumcarbonat, so muss natürlich ein gröſseres V Barytlösung zugesetzt werden). Enthält der Harn mehr als 2% Harnstoff, so ergi Titrirung ein zu geringes Resultat und muss daher der Harn zuvor entsprechend ve werden. (Die erste Titrirung ist dann nur als Vorversuch zu betrachten). Enthält de weniger als 2% Harnstoff, so giebt die Titrirung ein etwas zu hohes Resultat zieht dann von der Summe der verbrauchten ccm Quecksilberlösung 0,1 ccm 5 ccm Quecksilberlösung, die man weniger als 30 ccm verbraucht, ab. (Beispiel: Harn verbrauchten 25 ccm Quecksilberlösung, also 5 ccm weniger als 30 ccm, de corrigirter Quecksilberverbrauch = 25,0—0,1 = 24,9 ccm). — Nach PFLÜGER (*Fr.* 1 ist diese Correktion ungenau und wird von ihm durch ein anderes Verfahren er — Enthält der Harn Kochsalz (1—1½%), so setzt dieses sich mit Quecksilbernitrat Salpeter und Sublimat; Sublimat fällt aber eine schwach saure Harnstofflösung Es muss daher das Chlor vorher ausgefällt werden. Zu diesem Zweck ermittel den Chlorgehalt des Harns durch Titriren mit Silberlösung (29,075 g $AgNO_3$ im setzt zu dem mit Barytlösung vermischten, filtrirten und mit HNO_3 angesäuerten die erforderliche Menge Silberlösung, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Harnst Quecksilberlösung. — Oder man verfährt nach der Vorschrift von RAUTENBERG (*A.* 13 Einen Gehalt des Harns an Albumin entfernt man durch Erhitzen des mit Essi angesäuerten Harns. Kommt in Harn Ammoniumcarbonat vor (Zersetzungsp des Harnstoffes), so versetzt man denselben mit Barytlösung und erwärmt, bis alle entweicht. Specielleres über Harnstoffbestimmung siehe: NEUBAUER, u. VOGEL leitung zur Analyse des Harns.

Verbindungen des Harnstoffes mit Säuren. $2CH_4N_2O.HCl$. Zerflieſsliche (DESSAIGNES, *J.* 1854, 677). — $CH_4N_2O.HCl$. Sehr zerflieſsliche, blättrige Massen. 2 beim Lösen in Wasser in HCl und freien Harnstoff (ERDMANN, KRUTSCH, *J. pr.* 25, Zerfällt beim Erhitzen in Salmiak und Cyanursäure. — $CH_4N_2O.NHO_3$. Rhombische Kr (MARIGNAC, *J.* 1855, 729). Wenig löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in conc. Sa säure. — Entwickelt bei 140° ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickoxyd hinterlässt Ammoniumnitrat, neben unzersetztem salpetersaurem Harnstoff. $4(CH_4N_2O.NH$ $2CO_2 + N_2O + 2CH_4N_2O + 3NH_4.NO_3$ (PELOUZE, *A.* 44, 106). Daneben entsteht Cyanursäure (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). — $CH_4N_2O.H_3PO_4$. Rhombische Krystalle (LEH *J.* 1866, 722). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Entwickelt Erhitzen CO_2 und NH_3 und hinterlässt Metaphosphorsäure. Wird von $MgSO_4$ und nur nach dem Zusatz von NH_3 gefällt (BIRNBAUM, SCHMELTZER, *Z.* 1869, 207). — 3CH $2H_3PO_4$. Wurde zufällig erhalten. Krystalle. Zerfällt leicht in Harnstoff und die ei saure Verbindung. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen Cyanursäure ab (BIRN SCHMELTZER).

Verbindungen des Harnstoffes mit organischen Säuren: HLASIWE 1856, 698; LOSCHMIDT, *J.* 1866, 656. — Trichloressigsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_2H$ Tafeln (aus absol. Alkohol) (CLERMONT, *J.* 1873, 536). — Oxalsaurer Harnstoff. 2CH $C_2H_2O_4$. Monokline Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1866, 376). Löslich in 23 Thln. Wasser von 15° 60,5 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,833) bei 16° (BERZELIUS). Entwickelt beim Er CO, CO_2, NH_3 und hinterlässt Cyanursäure. — $CH_4N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. *Bildung.* Be Einwirkung von chloriger Säure auf Harnstoff (LIUBAWIN, *A. Spl.* 8, 83). — Kry Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heiſsem. — Bernsteinsaurer H stoff $2CH_4N_2O.C_4H_6O_4$. Monokline Säulen (L.), Schmelzp.: 145° (H.). — Fumars Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (L.). — Maleïnsaurer Harn 1) $2CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Monokline Säulen (L.); — $CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Kurze, dicke, mon Säulen (L.). — Aepfelsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_4H_6O_5$. Sechsseitige, monokline (L.). — Weinsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_6O_6$. Sechsseitige, rhombische Prismen — $CH_4N_2O.2C_4H_6O_6$ (H.). — Citronensaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_6H_8O_7$. Krystalle — $2CH_4N_2O.C_6H_8O_7$. Sechsseitige, trikline Säulen (L.). — Cyanursaurer Harnstoff CH $C_3N_3H_3O_3$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Cyanursäure (KODWEISS, *P.* 19, 11; WIEDEMAN 68, 326). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Harnstoff (WELT *A.* 132, 220). — Sehr kleine, monokline Nadeln.

Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen: NEUBAUER, KERNE 101, 337; WERTHER, *J. pr.* 35, 5. — $NH_4Cl.CH_4N_2O$. Quadratische Tafeln oder Nadeln fliefslich. Wird von reinem Wasser theilweise zersetzt (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545); — 2(N $CH_4N_2O) + CH_4N_2O.HCl$. *Bildung.* Beim Auflösen von Harnstoff in Natriumhypochlorit

sung (BECKMANN, A. 91, 367). — Große Blätter. Löslich in Aetheralkohol. O + H_2O. Schiefe, rhombische Säulen. Zerfließlich. Schmelzp.: 60—70°. Durch hol wird der Verbindung Harnstoff entzogen (W.). — $NaNO_3.CH_4N_2O + H_2O$. W.). — $Mg(NO_3)_2.4CH_4N_2O$ (W.). — $Ca(NO_3)_2.6CH_4N_2O$ (W.). — $ZnCl_2.2CH_4N_2O$. he Krystalle (N., K.). — $CdCl_2.CH_4N_2O$. Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser, absolutem Alkohol (N., K.). — $HgO.CH_4N_2O$. *Darstellung*. Durch Eintragen ine heiße Harnstofflösung (DESSAIGNES, A. 82, 232). — Pulver oder Krusten , 289.; — $3HgO.2CH_4N_2O$. *Darstellung*. Durch Fällen von $HgCl_2$ mit einer rnstoff und Kali (LIEBIG). — Der dicke, weiße, gelatinöse Niederschlag wandelt en mit Wasser in ein gelbes, körniges Pulver um, das beim Trocknen röthlich- $2HgO.CH_4N_2O$. *Darstellung*. Durch Fällen von $Hg(NO_3)_2$ mit einer alkalischen . Der etwas gelatinöse weiße Niederschlag wird beim Kochen zu einem sandigen); — $HgCl_2.CH_4N_2O$. Platte Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; lendes Wasser zersetzt. Leichter löslich in siedendem, absolutem Alkohol. Giebt iger Salpetersäure oder Oxalsäure keinen Niederschlag (W.). — $HgO.CH_4N_2O$. *llung*. Beim Eingießen einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff in eine mit zersetzte, mäßig verdünnte Lösung von $Hg(NO_3)_2$ (LIEBIG). — Krystallinische l durch kochendes Wasser zersetzt; — $3HgO.2(CH_4N_2O.HNO_3)$. *Darstellung* ine Harnstofflösung mit einer verdünnten Lösung von Quecksilbernitrat, so lange iederschlag bildet, und lässt den Brei bei 40—50° stehen, so verwandelt sich der sechsseitige Blättchen (LIEBIG). — Das Salz wurde nur gemengt erhalten mit ecksilberverbindungen; — $2HgO.(CH_4N_2O.HNO_3)$. *Bildung*. Durch Fällen sehr ungen von Harnstoff und Quecksilbernitrat (LIEBIG). — Körniges Pulver. Auf ieses Niederschlages beruht das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung.

$uCl_4 + H_2O$. Orangerothe Prismen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether; — $2CH_4N_2O.HCl.AuCl_3$. Gelbe, feine Nadeln. Aeußerst leicht löslich sser, sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether (HEINTZ, A. 202, 264). — $(CH_4N_2O.$ $2H_2O$. Zerfließliche, gelbe Tafeln. Aeußerst löslich in Wasser und absolutem Alkohol, her (HEINTZ, A. 198, 91). — $PdCl_2.2CH_4N_2O$. *Bildung*. Beim Fällen von Harnstoff Palladiumchlorür (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 469). — Bräunlichgelbes Krystallpulver. lich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in conc. Harnstofflösung alladiums vom Platin). — $CuCl_2.2CH_4N_2O$. Kleine blaue Krystalle. Löst sich in Wasser ng eines weißlichen Pulvers (N., K.). — $CH_2N_2O.Ag_2$. *Bildung*. Durch Auflösen ltem Silberoxyd in Harnstoff (LIEBIG, *A.* 85, 293); durch Fällen einer Lösung und $AgNO_3$ mit Natron (MULDER, *B.* 6, 1019). — Der anfangs gallertige Niederim Stehen consistenter. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in NH_3. Erwärmen mit Wasser in Harnstoff und Silberoxyd; — $AgNO_3.CH_4N_2O$. Große, e Säulen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Silber-

f und Isocyansäureäther $C_7H_{16}N_4O = 2C_2H_5.NCO + CH_4N_2O$. *Bildung* urem Aethyl und Harnstoff bei 100° (HOFMANN, *J.* 1861, 560). — Seideuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, alter Kalilauge. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3, CO_2 und Aethylleicht gehört hierher auch der Körper $C_4H_7N_3O_2$, den GAUTIER (*J.* 1868, Oxydation von Isopropionitril $C_3H_7.NC$ mit Silberoxyd erhielt. Derselbe ist siedet über 200° und löst sich in Wasser und Alkohol.

CH_4N_2O = $NH:CH.NH(OH)$. *Bildung*. Aus Hydroxylamin und Blau- + $CNH = CH_4N_2O$ (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 295). — *Darstellung* he Hydroxylaminlösung bleibt 48 Stunden lang mit starker Blausäure stehen und 40° concentrirt. — Rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter theilung bei 104—105°. Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark wer löslich in kaltem, leichter in warmem absolutem Alkohol. Erzeugt in von Cu, Pb und Quecksilbersalzen Niederschläge. Scheidet aus $AgNO_3$ n Silber aus. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Farbung. — Zerfällt für sich auf 140° in CO_2, NH_3 und Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. Beim Kochen retin mit 1 Thl. Wasser entstehen NH_3, CO_2, Stickstoff, Biuret, Harnstoff ; beim Kochen mit 15 Thln. Wasser treten hauptsächlich Ameisensäure, stoff auf. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind aber sehr unbeständig sich in der Wärme. Erwärmt man Isuretin mit verdünnten Säuren, so zereisensäure, NH_3 und Hydroxylamin. $CH_4N_2O + H_2O = CH_2O_2 + NH_3 +$ it Chlorbenzoyl C_7H_5OCl entsteht Dibenzhydroxamsäure $NH(C_7H_5O)_2O$. $.HgCl_2$. Isuretinlösung giebt mit $HgCl_2$ einen hellgelben, flockigen Niederschlag, r Zeit dichter und dunkelgelb wird. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in HCl.

$CH_4N_2O.HCl$. Aeufserst zerfliefsliche, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 60°. Leicht lösl absolutem Alkohol. — $(CH_4N_2O)_2.H_2SO_4$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — S Oxalat $CH_4N_2O.C_2H_2O_4$. Flache Prismen, in Wasser ziemlich schwer löslich. — Das neu Oxalat wurde nicht rein erhalten; es ist leichter löslich als das saure Salz. — P $CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hydroxylharnstoff $CH_4N_2O_2 = NH_2.CO.NH(OH)$. *Bildung.* Aus Cyan und Hydroxylamin. $NH_3O + CNHO = CH_4N_2O_2$ (DRESLER, STEIN, *A.* 150, 24 *Darstellung.* Man löst salpetersaures Hydroxylamin in 2—3 Vol. absoluten Alkohols, auf — 10° bis — 15° ab, setzt allmählich eine conc. wässrige Lösung von Kalium hinzu und filtrirt vom Salpeter ab. Zum Filtrat setzt man Aether und, wenn dadurc wässrige Schicht und keine Krystalle ausfallen, noch absoluten Alkohol hinzu. Man verdunstet den Aether bei gelinder Wärme und krystallisirt den Hydroxylharnstoff aus Alkoh

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 128—130°. Zerfällt bei längerem Schmelzen in NH_3 und Harnstoff. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, w in kaltem. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt Siedehitze, Quecksilberoxyd zu Metall. Scheidet aus FEHLING'scher Lösung Cu_2(Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung, welche beim Kochen auf Zusatz von Säuren, verschwindet. Wird von Säuren schon in der Kälte zerset

Verbindungen mit Basen: HODGES, *A.* 182, 214. — $K.CH_3N_2O_2.CH_4N_2O_2$. *Bil* Durch Fällen einer Lösung von Hydroxylharnstoff in absolutem Alkohol mit einer Lösun KOH in absolutem Alkohol. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. — $2(C_2H_3O_2Pb.CH_3$ $+ CH_4N_2O$. *Bildung.* Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit zucker. — Kleine Krystalle. — $4(Cu.CH_2N_2O_2) + C_2H_4O_2$. Dunkelolivengrüner Niedersch

Findet die Einwirkung der Cyansäure auf Hydroxylamin nicht in der Kälte sta wird wenig oder gar kein Hydroxylaminharnstoff gebildet, sondern gewöhnlicher I stoff, Hydroxylbiuret und ein Salz $K.C_4H_9N_6O_6$ (DRESLER, STEIN, *A.* 150, 248

Hydroxylbiuret $C_2H_5N_3O_3 = NH_3O + 2CNHO$. *Darstellung.* Nicht sehr Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und Kaliumcyanat werden vermischt, mit Al gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Durch Aether wird aus dem I stand eine ölige Schicht abgeschieden. Die ätherische Schicht hebt man ab, destillirt Aether zum Theil ab und verdunstet den Rest über Schwefelsäure.

Mikroskopische, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in hei Wasser, wenig in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Si lösung, beim Erwärmen, einen weifsen, flockigen Niederschlag; ammoniakalische Si lösung wird beim Erwärmen unter Spiegelbildung reducirt. Reducirt HgO FEHLING'sche Lösung. Giebt mit CuO ein hellgrünes, in mikroskopischen Na krystallisirendes Salz. — Zerfällt mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte in H oxylharnstoff, CO_2 und Ammoniak. $C_2H_5N_3O_3 = CH_4N_2O + CNOH$. — Eisenchlorid zeugt keine Färbung.

Salz $K.C_4H_9N_6O_6$. Wurde einmal aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumcyanat halten, als das alkoholische Filtrat vom Salpeter nicht sofort mit Aether gefällt w sondern eine Nacht über, bei Sommerwärme, gestanden hatte. — Mikroskopische Na Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (von 90°). Giebt mit Eisenchlorid eine int kirschrothe Färbung.

Substituirte Harnstoffe. 1. Derivate mit einwerthigen Alkoholradika Die alkylirten Harnstoffe entstehen: 1) durch Umwandlung der cyansauren Salze Alkoholbasen in der Wärme. $CNHO.C_2H_5(NH_2) = NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. (Bei den D stellungen verwendet man Kaliumcyanat und das Sulfat der entsprechenden Base) 2) Durch direkte Vereinigung von Isocyansäureäthern CO.NR mit Ammoniak Alkoholbasen. $CONC_2H_5 + NH_2(CH_3) = N(C_2H_5)H.CO.NH(CH)_3$. — Beide Reaktionen lingen aber nur mit primären oder sekundären Alkoholbasen. — 3) Bei der Einwirk von Wasser auf Isocyansäureäther. $2CO.NC_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5NH_2 + CO.N($ und $C_2H_5.NH_2 + CO.NC_2H_5 = CO(NHC_2H_5)_2$. Manche Isocyansäureäther liefern bei der Einwirkung von Kali substituirte Harnstoffe, anstatt dadurch in CO_2 und Alkoholbase zu zerfallen. — 4) Bei der Einwirkung von $CO.Cl_2$ auf Imidb $2NH(CH_3)_2 + CO.Cl_2 = CO[N(CH_3)_2]_2 + 2HCl$. — Die substituirten Harnstoffe mit ei aromatischen Alkoholradikal entstehen sehr leicht beim Erhitzen von Harnstoffen aromatischen Basen: $2C_6H_5.NH_2 + CO(NH_2)_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_3$. Sogar Am säuren verbinden sich in dieser Weise mit Harnstoff: $NH_2.C_6H_4.CO_2H + CO(NH_2$ $NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3$. — Die alkylirten Harnstoffe sind, mit Ausnahme tetrasubstituirten Derivate $CO.(NR_2)_2$, fest. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls ab. Die zwei- und dreifach alkylirten H stoffe $[N(C_2H_5)_2.CO.NHC_2H_5 \ldots]$ verflüchtigen sich unzersetzt; die anderen zerfallen

hitzen unter Bildung von NH_3, Cyanursäure u. s. w. Beim Kochen mit Alkalien fallen sie in CO_2 und NH_3, resp. Alkoholbasen. Sekundäre Harnstoffe von der Form (NH.R)₂ geben mit salpetriger Säure Nitrosoderivate NHR.CO.N(NO)R. Primäre und sekundäre Harnstoffe ($CO.N_2H_3R$ und $CO.N_2H_2R_2$) verbinden sich mit Säuren (HNO_3), die tertiären $CO.N_2HR_3$ und quaternären $CO.N_2R_4$ nicht. — Alkylirte Harnstoffe: WÜRTZ, *Répert. chimie pure*, (1862) 4, 199.

Methylharnstoff $C_2H_6N_2O$ = $NH_2.CO.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus NH_3 und Isocyansäuremethyläther (W.). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $H_6N_2O.NHO_3$. Das Oxalat ist ein krystallinischer Niederschlag.

Dimethylharnstoff $C_3H_8N_2O$ = $CO(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Methylamin und $H_3.NCO$ oder bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf Isocyansäuremethyläther (W.). Schmelzp.: 99,5—102,5°; Siedep.: 268—273° (cor.). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Zerfließliche Krystalle.

Tetramethylharnstoff $C_5H_{12}N_2O$ = $CO.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von überschüssigem Dimethylamin (MICHLER, ESCHERICH, B. 12, 1164). — Flüssig. Siedep.: 175—177°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylharnstoff $C_3H_8N_2O$ = $NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Isocyansäureäthyläther und NH_3, oder aus Aethylaminsulfat und Kaliumcyanat (W.; LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 11). Monokline Prismen. Schmelzp.: 92°. Spec. Gew. = 1,213 bei 18° (LEUCKART). Zerfließlich. Ungemein löslich in Wasser, kaltem Alkohol, $CHCl_3$, siedendem Benzol und CS_2. Unlöslich in absolutem Aether (L.). — Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und wenig Aethylamin und hinterlässt einen Rückstand von Diäthylcyanursäure. Zerfällt mit salpetriger Säure oder mit Natriumhypochlorit in Alkohol, Stickstoff und CO_2. — Beim Verdunsten der wässrigen Lösung von Aethylharnstoff mit $AgNO_3$ hinterbleibt Silbercyanat (L.). — $2C_3H_8N_2O.HCl$ (L.). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Wird nur aus sehr conc. Lösungen von Aethylharnstoff durch HNO_3 gefällt. Schmilzt unter 60° (L.). — $2C_3H_8N_2O.C_2H_2O_4$. Tafeln. — $(C_3H_7N_2O)_2Hg$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (LEUCKART).

Aethylsemicarbazid $C_3H_9N_3O$ = $NH_2.CO.N_2H_2(C_2H_5)$. *Darstellung.* Man erhitzt conc. wässrige Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aethylhydrazin $N_2H_3.C_2H_5.HCl$ zum Kochen, lässt erkalten, versetzt mit festem Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (E. FISCHER, A. 199, 284). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und in conc. Alkalien. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt HgO und FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme.

Diäthylharnstoff $C_5H_{12}N_2O$. 1) Symmetrischer. $CO(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Wasser und Isocyansäureäthyläther oder aus Aethylamin und Isocyansäureäthyläther (WÜRTZ). Triäthylbiuret zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Isocyansäureäthyläther. $C_7H_{15}N_3O_2$ = $C_2H_5NCO + C_5H_{12}N_2O$ (LIMPRICHT, HABICH, A. 109, 105). Prismen. Schmelzp.: 112,5° (W.); 106° (L., H.); 107,5—110° (ZOTTA, A. 179, 102); Siedep.: 263° (cor.) (W.). Spec. Gew. = 1,0415 (SCHRÖDER, B. 13, 16..). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Absorbirt Salzsäuregas unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in salzsaures Aethylamin und salzsauren Isocyansäureäthyläther zerfällt (L., H.).

$C_5H_{12}N_2O.HNO_3$. Sehr zerfließliche Prismen.

Nitrosodiäthylharnstoff. $C_5H_{11}N_3O_2$ = $NH(C_2H_5).CO.N(NO)(C_2H_5)$. *Bildung.* Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylharnstoff (ZOTTA, A. 179, 102). — *Darst.-Hung.* Man löst 50 g Diäthylharnstoff in 200 g Wasser und 75 g H_2SO_4, kühlt ab und fügt allmählich die theoretische Menge $NaNO_2$ hinzu. Der meiste Nitrosoharnstoff fällt als rothgelbes Oel aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (E. FISCHER, A. 199, ...). — Tafeln. Schmelzp.: 5°. Wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich schon unter ... heftig unter Bildung von Isocyansäureäther, Stickstoff und Aethylen. $C_5H_{11}N_3O_2$ = $C_2H_5.NCO + N_2 + C_2H_4 + H_2O$. Kalilauge wirkt heftig ein. — Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

-Diäthylsemicarbazid $C_5H_{13}N_3O$ = $NH(C_2H_5).CO.N(NH_2).C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosodiäthylharnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung (E. FISCHER, A. 199, 284). Krystallisirt schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure glatt in CO_2, Aethylamin und Aethylhydrazin $C_2H_5NH.NH_2$. Einsäurige Base. — $C_5H_{13}N_3O.HCl$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $(C_5H_{13}N_3O.HCl)_2PtCl_4$. Schwer löslich in Alkohol.

2. Unsymmetrischer Diäthylharnstoff $NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylaminsalz und Kaliumcyanat (VOLHARD, A. 119, 360). Während der symmetrische

Diäthylharnstoff beim Behandeln mit Alkalien, in CO_2 und Aethylamin zerfällt, wi unsymmetrische Harnstoff dadurch in CO_2, NH_3 und Diäthylamin gespalten.

a-Diäthylsemicarbazid $C_5H_{13}N_3O = NH_2.CO.NH.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Di hydrazin $(C_2H_5)_2N.NH_2$ und Cyansäure (E. FISCHER, *A.* 199,312). — *Darstellung.* Diäthylhydrazin wird mit HCl neutralisirt und die Lösung mit überschüssigem Kaliumcyan Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das meiste Diäthylsemicarbazid aus; den Rest g man durch Zusatz von festem Aetzkali. — Feine lange Prismen (aus Alkohol). Schm 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, fast unlöslich in Aeth in conc. Alkalien. Reducirt, selbst beim Kochen, nur sehr langsam Fehling'sche L Einsäurige Base. — $(C_5H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, lehr leicht löslich in W schwer in Alkohol.

Nitrosodiäthylsemicarbazid $C_5H_{12}N_4O_2 = NH_2.CO.N(NO).N(C_2H_5)_2$. *Bil* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Diäthylsemicarbazid in 2,5 g Schwefelsäur 20%) und 10 g Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit (FISCHER). — Gelbe Blättchen. setzt sich sehr bald beim Aufbewahren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, lei Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen tota stört. Noch leichter wirkt verdünnte Kalilauge ein, welche momentan Zersetzung i NH_3, Diäthylamin und Stickoxydul bewirkt.

Triäthylharnstoff $C_7H_{16}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Iso säureäthyläther und Diäthylamin (WÜRTZ). Entsteht nicht aus Triäthylamin und säuredampf (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Krystalle. Schmelzp.: 63° (H.); Siedep.: (cor.) (H.), 235° (W.). Verbindet sich nicht mit Säuren; giebt auch keine Doppelsal Platin- oder Goldchlorid.

Tetraäthylharnstoff $C_9H_{20}N_2O = CO[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten $COCl_2$ in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroïn (MICHLER, *B.* 8, 1664). Entsteht aus Kaliumcyanat und Tetraäthyliumsulfat $[N(C_2H_5)_4]_2SO_4$ (BRÜNING, *A.* 104, 201); auch nicht durch Anlagern von Triäthylamin an Isocyansäureäther gebildet werden (MANN, *J.* 1862, 335). — Flüssig. Siedep.: 205°. Löslich in Säuren und daraus Alkalien fällbar.

Methyläthylharnstoff $C_4H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Au thylamin und Isocyansäureäthyläther (WÜRTZ). — Schmelzp.: 52—53°, Siedep.: 266—

Beim Erhitzen von Aethylcarbaminsäureester mit Methylamin auf 200° en ein Methyläthylharnstoff, der sehr zerfliefsliche, lange Nadeln bildet, bei schmilzt, sich leicht in Alkohol, aber gar nicht in absolutem Alkohol löst. Durch hitzen von Methylcarbaminsäureester $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit (in Holzgeist gelö Aethylamin entsteht ein schwieriger krystallisirender Methyläthylharnstoff, de 75° schmilzt. Nach öfterem Erhitzen schmelzen beide Harnstoffe bei 92—112° (SCHRE *J. pr.* [2] 22, 359).

Isobutylpseudobutylharnstoff $C_9H_{20}N_2O = C(CH_3)_3.NH.CO.NH[CH_2.CH(C$ *Bildung.* Aus Pseudobutylisocyanat $CO.N.C(CH_3)_3$ und Isobutylamin (BRAUNER, 1875). — Schmelzp.: 163°.

Dipseudobutylharnstoff $CO.NH[C(CH_3)_3]_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung Wasser, Kali oder Pseudobutylamin auf Isocyansäurepseudobutyläther (BRAUNER, 1875). — Schmelzp.: 242°.

Amylharnstoff $C_6H_{14}N_2O$. 1) Isoamylharnstoff $NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(C$ *Bildung.* Aus Isoamylisocyanat und NH_3 (CUSTER, *B.* 12, 1330). — Strahlige Kry Schmelzp.: 89—91°. Schwer löslich in Wasser. Das Nitrat ist schwer löslich in W

Für einen (unreinen?) Isoamylharnstoff hat WÜRTZ (*A.* 139, 330) den Schmelzpunkt gegeben; von demselben löste sich 1 Thl. in 28,1 Thl. Wasser von 27°.

2) Amylharnstoff mit tertiärem Amyl $NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *Bild* Aus dem Jodür des tertiären Amyls $C_5H_{11}J$ und Silbercyanat wird der Aether CO.N dargestellt und dieser mit Ammoniak geschüttelt (WÜRTZ, *A.* 139, 328). — Nadeln. Sch gegen 151°. 1 Thl. löst sich in 79,3 Thle. Wasser von 27°. Verbindet sich mit Sal säure; erwärmt man aber den Körper mit starker Salpetersäure, so wird gewöhn Harnstoff gebildet.

Diamylharnstoff $C_{11}H_{24}N_2O$. 1) Diisoamylharnstoff. $CO.NH.[CH_2.CH$ $(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Isoamylisocyanat und Isoamylamin (CUSTER, *B.* 12, — Nadeln. Schmelzp.: 37—39°; Siedep.: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht l in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit HNO_3.

2) Mit tertiärem Amyl $CO.NH[C(CH_3)_2.C_2H_5]_2$. — *Bildung.* Der Isocyans äther des tertiären Amyls $CO.N.C_5H_{11}$ zerfällt bei der Einwirkung von Kalilauge, in CO_2 und Amylamin, sondern liefert Diamylharnstoff (WÜRTZ, *A.* 139, 330). — Na

ehr flüchtig. Sublimirt ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3.

Triisoamylharnstoff $C_{16}H_{34}N_2O = N(C_5H_{11})_2.CO.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Isoamylcyanat und Diisoamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1331). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 260°.

Tetraisoamylharnstoff $C_{21}H_{44}N_2O = CO[N(C_5H_{11})_2]_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf eine ätherische Lösung von Diisoamylamin. $ClCO_2.C_2H_5 + 2NH(C_5H_{11})_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + HCl$ und $N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = CO[N(C_5H_{11})_2]_2 + C_2H_5(OH)$ (CUSTER, *B.* 12, 1332). Dickflüssiges Oel von unangenehmem Geruche. Siedep.: 240—241°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexylharnstoff, mit normalem Hexyl, entsteht nach PELOUZE u. CAHOURS, (*J.* 1863, 527) aus isocyansaurem Hexyl und NH_3.

Pseudohexylharnstoff $C_7H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Isocyanat des sekundären Hexyls $C_6H_{13}.NCO$ und Ammoniak (CHYDENIUS, *Z.* 1867, 382). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 127°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 250°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von conc. Kalilauge, im Rohr, erst bei 230—250° angegriffen.

Allylharnstoff $C_4H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxalylthiosinamin mit Silbernitrat (MALY, *Z.* 1869, 261) $N_2.CO.C_2O_2.C_3H_5.H + 2H_2O + 2AgNO_3 = NH_2.CO.NH.C_3H_5 + Ag_2C_2O_4 + 2HNO_3$. Prismen. Schmelzp.: 241°.

Diallylharnstoff (Sinapolin) $C_7H_{12}N_2O = CO(NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Allylsenföl $CS.NC_3H_5$ mit Bleioxydhydrat (SIMON, *P.* 50, 377), oder mit Barytwasser (WILL, *A.* 52, 27). $CS.NC_3H_5 + PbO = PbS + CO.NC_3H_5$ und $2CO.NC_3H_5 + H_2O = CO_2 + CO(NH.C_3H_5)_2$; beim Erwärmen von Allylisocyanat $C_3H_5.NCO$ mit Wasser (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 300). Blättchen. Schmelzp.: 100° (W.). Lässt sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Absorbirt trocknes Salzsäuregas unter Bildung der dickflüssigen Verbindung $C_7H_{12}N_2O.HCl$, die beim Vermischen mit Wasser einen Theil des Sinapolins abscheidet.

Aethylallylharnstoff $C_6H_{12}N_2O = NH(C_2H_5).CO.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Allylisocyanat (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 300). Prismen.

2. Derivate mit mehrwerthigen Alkoholradikalen. **Aethylenharnstoff** $C_4H_{10}N_4O_2 = (NH_2.CO.NH)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus salzsaurem Aethylendiamin $N_2H_4(C_2H_4).2HCl$ und Silbercyanat (VOLHARD, *A.* 119, 349). Nadeln. Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem, schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Säuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Nur mit Salzsäuregas entsteht eine Verbindung, die aber durch Wasser zersetzt wird. Giebt, selbst in großer Verdünnung, mit einer sauren Lösung von Quecksilbernitrat eine weiße, käsige Fällung.

$(C_4H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkel orangegelbe Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $C_4H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Schuppen.

Aethylidenharnstoff $C_3H_6N_2O$ s. Harnstoff und Aldehyde.

Diäthyläthylenharnstoff $C_8H_{18}N_4O_2$. α-Harnstoff $C_2H_4[N(C_2H_5).CO.NH_2]_2$. *Bildung.* Aus bromwasserstoffsaurem Diäthyläthylendiamin und Silbercyanat (VOLHARD). Platte Nadeln (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 124°. Zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Diäthyläthylendiaminsalz. — $(C_8H_{18}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser. — β-Harnstoff $C_2H_4(NH.CO.NHC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendiamin und Isocyansäureäthyläther (VOLHARD). Kleine Nadeln. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Aethylamin und Aethylendiamin. Verbindet sich nicht mit Säuren und giebt auch kein Platindoppelsalz.

Harnstoff und Aldehyde. Harnstoff verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Wendet man Harnstofflösungen an, so entsteht meist ein Diureid, d. h. es treten 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Aldehyd in Wechselwirkung. Mit festem Harnstoff erhält man gewöhnlich ein Triureid, d. h. ein Derivat, das sich von 3 Mol. Harnstoff ableitet. Durch Erwärmen mit überschüssigem Aldehyd gehen Di- und Triureide in Tetrureide und Hexureide über (H. SCHIFF, *A.* 151, 186). Die Aldehydureide sind fest, wenig löslich und indifferent. Sie verbinden sich weder mit Basen noch mit Säuren und liefern auch keine Platindoppelsalze. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen die Ureide in ihre Componenten: Harnstoff und Aldehyde.

Aethylidenharnstoff $C_3H_6N_2O = CO\langle{NH \atop NH}\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrtäg Stehen einer Lösung von Harnstoff in einem Gemisch gleicher Volume Aldehyd absol. Alkohol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154°. Fängt bei 160° an sic zersetzen. Kaum löslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Wird conc. Säuren schon in der Kälte gespalten. Zerfällt bei 160—180° in NH_3, Melam säure $C_3H_4N_4O_2$ und Oxytrialdin. $3C_3H_6N_2O = NH_3 + C_3H_4N_4O_2 + C_6H_{11}NO$.

Dichloräthylidenharnstoff $C_3H_4Cl_2N_2O = CO(NH)_2.CH.CHCl_2$. *Bildung.* Dichloraldehyd und wässriger Harnstofflösung (SCHIFF). — Nadeln. Zersetzt sich Erhitzen ohne zu schmelzen.

Chloralharnstoff (JACOBSEN, *A.* 157, 246). a) Verbindung $C_2HCl_3O.CH_4$ *Bildung.* Beim Vermischen von Chloral mit überschüssiger, concentrirter Harn lösung. — Schuppen oder rhombische Krystalle. Schmilzt bei 150° unter Zersetzun entweicht Chloral, und zurück bleibt Cyanursäure. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser Alkohol. — b) Verbindung $2C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben der ersten bindung, bei Anwendung höchst concentrirter Harnstofflösung und scheidet sich zuerst entsteht reichlicher bei überschüssigem Chloral. — Schuppen. Fast unlöslich in sieden Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. — I Chloralverbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zersetzen sich leicht beim Erwärmen mit Alkalien. — c) Verbindung $C_3H_5Cl_2N_3O = NH_2.CO.$ $C(NH).CHCl_2$ (?). *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 10 g Harnstoff mit Chloralcyanhydrat auf 105° (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1069). — Kleine Nadeln. Sehr ständig. Löst sich in einem Gemisch von Eisessig und Vitriolöl; unlöslich in den wöhnlichen Lösungsmitteln.

Oenanthodiureïd $C_9H_{20}N_4O_2 = (CO.N_2H_3)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Beim Vermis einer alkoholischen Harnstofflösung mit Oenanthol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. K löslich in Alkohol und Aether. Ist nur im frischen Zustande etwas in Alkohol lösl Schmilzt unter Zersetzung bei 166°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hin lässt ein Gemenge von Cyanursäure, Hydrönanthamid, Oenanthoxaldin. — Wird b Kochen mit verdünnten Säuren leicht gespalten in Harnstoff und Oenanthol.

Diönanthotriureïd $C_{17}H_{36}N_6O_3 = (CO.N_2H_2)_3.(C_7H_{14})_2H_2$. *Bildung.* Beim Zusamm reiben von Harnstoff mit Oenanthol (SCHIFF). — Krystallpulver. Schmelzp.: 162°. K löslich. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, Cyanursäure und Hydrönanthamid: $3C_{17}H_{36}N$ $= 5NH_3 + 3(CNHO)_3 + 2N_2(C_7H_{14})_3$. — Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren Harnstoff und Oenanthol zerlegt. — Erwärmt man das Di- oder Triureïd mit Oenan auf dem Wasserbade, so entstehen **Oenanthotetrureïd** und **Oenanthohexureïd**. Tetrureïd $C_{25}H_{52}N_8O_4$ ($= 4CH_4N_2O + 3C_7H_{14}O - 3H_2O$) ist ein amorphes, gelbes Pul Schmelzp.: 155°. — Das Hexureïd $C_{41}H_{84}N_{12}O_6$ ($= 6CH_4N_2O + 5C_7H_{14}O - 5H_2O$ eine hornige Masse, die bei 150° geschmolzen erscheint. — Tetr- und Hexureïd in Wasser unlöslich, etwas löslich in Alkohol und Aether. Beim Benetzen mit Wa schwellen sie auf.

Akryldiureïd $C_5H_{10}N_4O_2 = (CO.N_2H_3)_2.C_3H_4$. *Bildung.* Aus Akroleïn und wässriger Harnstofflösung (SCHIFF). — Kleine Nadeln.

Acetylenharnstoff $C_4H_6N_4O_2 = (CO.N_2H_2)_2.C_2H_2$. Existirt in 2 Modifikatio Versetzt man eine Lösung von 1 Thl. Glyoxal und 2 Thln. Harnstoff in 3 Thln. Wa mit einigen Tropfen conc. Salzsäure, so scheiden sich bald weifse Nadeln ab (SCH *A.* 189, 157). Dieselben sind in 333 Thln. Wasser von 15° löslich; viel leichter in heif Das Filtrat der weifsen Krystalle hinterlässt beim Eindampfen die gelbe Modifika (BÖTTINGER, *B.* 11, 1787). — Erhitzt man Harnstoff mit Glyoxal auf 100° und behan den Rückstand mit Wasser, so bleibt die gelbe Modifikation ungelöst zurück (SCH — Beide Modifikationen entstehen auch bei kurzem Erwärmen von 1 Vol. conc. Glyo lösung mit 2 Vol. einer conc. Lösung von Harnstoff in Blausäure (von 50%) auf 90— (BÖTTINGER, *B.* 10, 1923). Es scheidet sich hierbei die weifse Modifikation als Kry pulver ab, während die Mutterlauge beim Eindampfen gelbe Blättchen der and Modifikation hinterlässt. — Die gelbe Modifikation ist in kaltem Wasser schwer lö in heifsem löst sie sich nur sehr allmählich. Die heifse, wässrige Lösung ist inte gelb gefärbt. Durch längeres Kochen mit Wasser geht die gelbe Modifikation in weifse über. Dasselbe erfolgt durch Lösen in mäfsig starken Säuren (HCl, H (BÖTTINGER, *B.* 11, 1785); vielleicht entstehen daher die gelben Blättchen nur durch eine V unreinigung der weifsen Modifikation. — Acetylenharnstoff (die weifsen Nadeln) giebt Quecksilberoxydnitrat einen weifsen, flockigen Niederschlag; liefert kein Platindoppel Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kaum angegriffen. Bei anhaltendem Ko mit Barytwasser entstehen CO_2, NH_3 und wenig Oxalsäure. — Zerfällt beim Erhit mit verd. HCl oder H_2SO_4 auf 125° im Rohr in CO_2, NH_3 und Harnstoff.

Harnstoffderivate mit Säureradikalen. *Bildung.* Dieselben entstehen urch Behandeln von Harnstoff mit Säurechloriden oder Säureanhydriden. Es gelingt icht mehr als ein Säureradikal direkt einzuführen. $CO(NH_2)_2 + C_2H_3O.Cl =$ $NH_2.CO.NH(C_2H_3O) + HCl$. Höher substituirte Harnstoffe resultiren nur auf anderem Vege, z. B. bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf Säureamide. $COCl_2 + 2C_2H_3O.NH_2 =$ $CO(NH.C_2H_3O)_2 + 2HCl$. Die acidylirten Harnstoffe sind fest, nicht flüchtig, indifferent. ie gehen keine Verbindungen mit Säuren ein.

Formylharnstoff $C_2H_4N_2O_2 = NH_2.CO.NH(CHO)$. *Bildung.* Beim Kochen von Iarnstoff mit höchst concentrirter Ameisensäure (GEUTHER, MARSH, SCHEITZ, *Z.* 1868, 00). — Krystalle. Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem bsoluten Alkohol, leichter in heissem. Zerfällt in wässriger Lösung, selbst beim Verunsten in der Kälte, in Harnstoff und Ameisensäure. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 nd HCN und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure und Kohle.

Acetylharnstoff $C_3H_6N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Chloracetyl (ZININ, *A.* 92, 405; MOLDENHAUER, *A.* 94, 100); bei der Einwirkung von Chloracetyl auf, unter Aether befindliches, Kupfercyanamid. $CN.NH.Cu(OH) + 2C_2H_3O.Cl$ $= NH_2.CO.NH(C_2H_3O) + CuCl_2 + C_2H_3O(OH)$ (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 16). — Lange, lerseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112° (M.); 200° (Z.). Löslich in 10 Thln. ochendem, in ungefähr 100 Thln. kaltem Alkohol (Z.). In heifsem Wasser leichter löslich ls in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Acetamid und Cyanursäure. Wird von $Hg(NO_3)_2$ icht gefällt.

Diacetylharnstoff $C_5H_8N_2O_3 = CO(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloracetyl, Acetonitril, CO_2 u. s. w. beim Erhitzen von Acetamid mit $COCl_2$ auf 50°. $2NH_2(C_2H_3O) + COCl_2 = CO(NH.C_2H_3O)_2 + 2HCl$; II. $2NH_2(C_2H_3O) + COCl_2 =$ $C_2H_3O.Cl + CH_3.CN + CO_2 + NH_4Cl$ (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 63). — Nadeln (aus Alkohol). ublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Zerfällt beim Kochen it Säuren in NH_3 und Benzoësäure und bei längerem Kochen mit Alkalien in CO_2 und cetamid.

Chloracetylharnstoff $C_3H_5ClN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$. *Bildung.* Aus Harnoff und Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (TOMMASI, *J.* 1873, 747). — Dünne Nadeln (aus lkohol). Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich heifsem 40proc. Alkohol. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. — Setzt sich mit Thioarnstoff in Thiohydantoïn und Harnstoff um. $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO + CS(NH_2)_2 =$

$$NH_2.CO.NH_2 + CS\langle{}^{NH.CH_2}_{NH.CO} + HCl.$$

Trichloracetylharnstoff $C_3H_3Cl_3N_2O_2 = NH_2.CO.NHC_2Cl_3O$. *Bildung.* Durch rhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff $CH_4N_2O.C_2HCl_3O_2$ mit P_2O_5 (CLERMONT, *J.* 874, 798); aus Harnstoff und Trichloracetylchlorid $C_2Cl_3O.Cl$ (CLERMONT; MELDOLA, OMMASI, *J.* 1874, 799). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 150° unter eilweiser Sublimation und Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in iedendem (CL.). Die wässrige Lösung wird durch $Hg(NO_3)_2$ gefällt.

Bromacetylharnstoff $C_3H_5BrN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_2BrO$. *Bildung.* Aus Bromcetylbromid und Harnstoff (BAEYER, *A.* 130, 156). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). chwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wird aber von kochendem Wasser ersetzt. Leichter löslich in Säuren. Wird von Alkalien zersetzt. Giebt beim Erhitzen it viel alkoholischem Ammoniak Hydantoïn $CO.N_2H_2(C_2H_2O)$ (BAEYER l. c. u. 8, 612); mit wenig alkoholischem Ammoniak entsteht wesentlich Diglykolamidäurediuramid (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1015). Mit wässrigem Ammoniak entstehen ndere Produkte (MULDER, *B.* 6, 1018).

Tribromacetylharnstoff $C_3H_3Br_3N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2Br_3O$. *Bildung.* Beim ochen einer wässrigen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Brom. $C_4H_2Br_2N_2O_3 + Br_2 + H_2O = NH_2.CO.NHC_2Br_3O + CO_2 + HBr$ (BAEYER, *A.* 130, 140); bei der Einwirkung on Barytwasser auf Dibrombarbitursäure (BAEYER). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: °. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Entwickelt beim ochen mit Wasser Bromoform. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, Harnstoff nd Bromoform; beim Kochen mit Ammoniak werden Bromoform und Biuret gebildet.

$2C_3H_3Br_3N_2O_2.Ba(OH)_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von Tribromcetylharnstoff in Barytwasser im Vacuum. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und bsolutem Alkohol. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bromoform.

Cyanacetylharnstoff $C_4H_5N_3O_2 = NH_2.CO.NH.(CO.CH_2.CN)$. *Bildung.* Aus Cyanacetylchlorid $CN.CH_2.COCl$ und Harnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). Krystallinisch. chmilzt bei 200–210° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanacetyldimethylharnstoff $C_6H_9N_3O_2 = NH(CH_3).CO.N(CH_3)(CO.CH_2CN)$ *dung.* Aus Cyanacetylchlorid und Dimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — talle. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bei 260°. Giebt beim Behandeln mit wasser Dibromdimethylmalonylharnstoff $CO\langle{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}\rangle CBr_2$. — Beim Erwärm starker Salpetersäure entstehen zwei purpurrothe Verbindungen.

Aethylacetylharnstoff $C_5H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_5).CO.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aethylharnstoff und Chloracetyl (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 31). — Dicke Säule Aether). Schmelzp.: 120°. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aeth

Butyrylharnstoff $C_5H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_4H_7O)$. *Bildung.* Aus Chlorb und Harnstoff (MOLDENHAUER, *A.* 94, 101). — Blättchen. Schmelzp.: 176°.

Isovalerylharnstoff $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_5H_9O)$. *Bildung.* Aus Isov chlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER). — Mikroskopische Säulen. Schmelzp.: Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

β-Chlorcrotonylharnstoff $C_5H_7ClN_2O = NH_2.CO.NH.C_4H_4ClO$. *Bildung.* Be wärmen von Butyrchloralcyanhydrat mit überschüssigem Harnstoff auf 105—110° (Pi KLEIN, *B.* 11, 1489). — Schmilzt unter Zersetzung bei 216°. Unlöslich in Wasser

Carbonyldiharnstoff $C_3H_6N_4O_3 = CO(CO.N_2H_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitze Harnstoff mit $COCl_2$ auf 100°. Aus Oxamid und $COCl_2$ bei 170—175°. $2(C_2O_2.N_2$ $COCl_2 = C_3H_6N_4O_3 + 2CO + 2HCl$ (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 39). — Krystall Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Cyanursäure, Cyansäure. Wird beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in CO_2 und NH_3 zerlegt. C_3H $+ 3H_2O = 3CO_2 + 4NH_3$. Aehnlich wirkt salpetrige Säure. Beim Kochen mit Al tritt Spaltung in NH_3 und Cyanursäure ein. Verbindet sich nicht mit Säuren und S — Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen auf 150—160° entstehen Cyanursäur eine isomere Säure. — $C_3H_6N_4O_3.HgO$. *Darstellung.* Durch Fällen von Carbonyldih mit verdünnter Quecksilbernitratlösung. — Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Glykolylharnstoff (**Hydantoïn**) $C_3H_4N_2O_2 = CO\langle{NH.CH_2 \atop NH.CO}$. *Bildung.* Bei de wirkung von überschüssigem (BAEYER, *B.* 8, 612) alkoholischem Ammoniak auf Brom harnstoff $NH_2.CO.NH.C_2H_2BrO$; — beim Erwärmen von Allantoïn mit conc. Jodw stoffsäure auf 100°: $C_4H_6N_4O_3 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) $+ J_2$ (BA *A.* 130, 158); — ebenso aus Alloxansäure $C_4H_4N_2O_5 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO_2 + H$ J_2 (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 216°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, lei heifsem. Wird von NH_3, HCl und verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. beim Kochen mit Barytwasser in Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3$ über. — $Ag.C_3H_3N_2O_2 +$ Niederschlag, aus Hydantoïn mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten. Löst sich in NH_3 und in

Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Koche Hydantoïn mit Baryt (BAEYER, *A.* 130, 160). Beim Kochen von Glykoluril mit Baryt $C_4H_6N_4O_2 + 2H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CO(NH_2)_2$ (RHEINECK, *A.* 134, 222); ebenso aus toïn: $2C_4H_6N_4O_3 + 7H_2O = C_3H_6N_2O_3 + 6NH_3 + 3CO_2 + C_2H_2O_4$ (BAEYER, *A.* 130 Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, *A.* 133, 70; GRI 2, 106): $NH_2.CH_2.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H + NH_3$; — auch Kochen einer Lösung von Glycin und Harnstoff mit Barytwasser (BAUMANN, HOPI 7, 37); — aus Glycinsulfat und Kaliumcyanat (WISLICENUS, *A.* 165, 103). — Mon Prismen (RAMMELSBERG, *A.* 136, 280). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasse Alkohol, sehr leicht löslich bei Siedehitze, nur spurenweise löslich in Aether. — Z beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160—170° in CO_2, NH_3 und G $C_3H_6N_2O_3 + H_2O = NH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + NH_3$ (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 105). - basische Säure.

Salze: RHEINECK; HERZOG, *A.* 136, 281. — $NH_4.C_3H_5N_2O_3 + H_2O$ (H.). — $Na.C_3H_5N$ H_2O. Aeufserst leicht lösliche Nadeln (H.). — K.Ā. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$ (bei 110° getr Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol syrupartig gefällt. Wird beim mit Alkohol fest (BAEYER). — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in kaltem V unlöslich in Alkohol (von 90%) (H.). — AgA. Sehr kleine Blättchen. Sehr wenig lösl Wasser.

Diglykolamidsäurediureïd $C_6H_{11}N_5O_4 = NH(CH_2.CO.NH.CO.NH_2)_2$. *Bil* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine (70—80°) warme, alkoholische Lösung von acetylharnstoff (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1016). $2(NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br) + N$ $C_6H_{11}N_5O_4 + 2HBr$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195—200°. Wenig löslich in k Wasser, ziemlich löslich in warmem. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und d

l_2 fällbar. — $C_6H_{11}N_5O_4.HCl$. Krystalle. — $(C_6H_{11}N_5O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder

Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak auf 100° ULDER, neben Diglykolamidsäurediureïd, eine kleine Menge eines krystallisirten, nter Salzsäure unlöslichen Körpers, vielleicht **Triglykolamidsäurediureïd** $).NH.CONH_2)_3$.

ylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2 = CO\langle{}^{N(CH_3).CH_2}_{NH.-CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von mit Aetzbaryt im Rohr auf 100°. $C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$ ER, *A.* 137, 288). Beim Kochen von Kreatin mit Baryt, neben Sarkosin. $= C_4H_6N_2O_2 + NH_3$ (NEUBAUER). Beim Schmelzen von Sarkosin mit Harn- PPERT, *B.* 6, 1278). Bei der Reduktion von Methylallantoïn mit HJ (HILL, *B.* - Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 156° (E. SALKOWSKY, . Sublimirbar. Löst HgO und Ag_2O, die Lösungen reagiren alkalisch.
$H_6N_2O_2$. Dünne Blätter (NEUBAUER).

ylhydantoïnsäure $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei m Erwärmen von Sarkosin mit cyansaurem Ammoniak auf 40° (BAUMANN, HOPPE, aus Sarkosinlösung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (E. SALKOWSKI, *B.* eim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser (BAUMANN, HOPPE). (aus Alkohol). Löst sich bei Siedehitze leicht, in der Kälte schwer, in Wasser hol. Löslich in wasser- oder alkoholhaltigem Aether. Die verdünnte wässrige nn ohne Zersetzung gekocht werden, die conc. Lösung geht dabei zum Theil in lantoïn über. Noch leichter erfolgt die Umwandlung der Säure in ihr Anhydrid dantoïn) beim Kochen mit $BaCO_3$ oder $PbCO_3$. Reagirt stark sauer. Zerfällt itzen mit Barytwasser im Rohr in CO_2, NH_3 und Sarkosin.
Barytsalz wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — Das Kupfer- laugrün, amorph, in Wasser leicht löslich (B., H.).

ylhydantoïn $C_5H_8N_2O_2 = CO\langle{}^{N(C_2H_5).CH_2}_{NH - CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von in $NH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, *A.* 133, 65). ische Tafeln. Schmilzt im Wasserbade. Aeufserst leicht löslich in Wasser und weniger in Aether. Neutral. Sublimirbar.

ylharnstoff $C_4H_6N_2O_2 + H_2O = CO\langle{}^{NH.CH.CH_3}_{NH.CO} + H_2O$. *Bildung.* Man ldehydammoniak mit KCN, KCNO und verd. H_2SO_4, bis zu stark saurer Re- st einige Tage stehen und verdunstet dann im Wasserbade. $C_2H_4O + CNH +$ $C_4H_6N_2O_2$ (HEINTZ, *A.* 169, 125; URECH, *B.* 6, 1113). — Rhombische Prismen. (wasserfrei) bei 140° (H.); 145° (U.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, er in Aether. Reagirt neutral. Geht bei halbstündigem Kochen mit Baryt- Lakturaminsäure über. Zerfällt beim Erhitzen mit krystallisirtem Barythydrat 145° in NH_3, CO_2 und Alanin.
$H_5N_2O_2$. Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in NH_3 (H.).

uraminsäure $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Ver- ler Lösungen von Alaninsulfat und Kaliumcyanat (URECH, *A.* 165, 99); bei ochen von Laktylharnstoff mit Barytwasser (HEINTZ, *A.* 169, 128). — Kleine e Prismen. Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in lkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen auf 140° in Laktylharn- . Zerfällt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 130° in CO_2, NH_3 und

$H_7N_2O_3)_2 + H_2O$ (bei 110°). Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol $bA_2 + 2H_2O$. Krusten (U.). — Das Kupfersalz ist amorph, smaragdgrün, in Wasser h mit blauer Farbe. — Ag.A. Nadeln, nicht sehr schwer löslich in Wasser (U.)
lormilchsäure, in schmelzenden Harnstoff eingetragen, erzeugt einen **Körper** O_2, der aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt. Er verkohlt bei 203° und ur sehr wenig in kaltem Wasser und Alkohol (CECH, *B.* 11, 726).

onylharnstoff $C_5H_8N_2O_2 = {}^{(CH_3)_2.C.NH}_{CO.NH}\rangle CO$. *Bildung.* Durch Addition äure und Cyansäure an Aceton. $(CH_3)_2CO + CHN + CNOH = C_5H_8N_2O_2$ l. 164, 264). — *Darstellung.* Käufliches (cyansäurehaltiges) Cyankalium wird mit chichtet und allmählich rauchende Salzsäure zugegeben. Nach beendeter Reaktion man die abgegossene Flüssigkeit und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle mit

Aether. Man destillirt den Aether ab, presst den Rückstand aus und sublimirt ihn, n man ihn vorher mit viel Sand gemengt hat.

Große Prismen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aethe limirt in langen, sehr dünnen Nadeln. Geht beim Kochen mit Barytwasser lang Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3$ über. Zerfällt bei Erhitzen mit rauchender Sa im Rohr auf 150—160°, in NH_3, CO_2 und α-Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2.C(NH_2).C$

$Ag.C_5H_7N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Ag_2O in Acetonylharnstoff. — Krystal schwer löslich in heißem Wasser. — $C_5H_8N_2O_2.AgNO_3$. Große Prismen, in Wasser leicht

Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3 = \overset{NH.CO.NH_2}{(CH_3)_2.\dot{C}.CO_2H}$. *Bildung.* Bei lä Kochen von Acetonylharnstoff mit Barytwasser. $C_5H_8N_2O_2 + H_2O = C_5H_{10}N_2O_3$ (I Es entsteht in dieser Reaktion ein syrupförmiges Salz $(C_5H_9N_2O_3)_2Ba$, das im zur bröcklichen Masse eintrocknet und aus der wässrigen Lösung durch Alkohol wird. Beim Versetzen des Salzes mit Schwefelsäure wird sofort Acetonylharnstoff e Die freie Acetonuraminsäure scheint also höchst unbeständig zu sein. (Vielleicht v analysirte Salz nur ein Additionsprodukt des Acetonylharnstoffes). — Eine bes Acetonuraminsäure entsteht beim Verdunsten der Lösungen von Amidois säuresulfat und Kaliumcyanat (URECH, *A.* 164, 274). — Krystalle. Schmilzt Wasserabgabe bei 160°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol fällt bei längerem Erhitzen auf 130—140° in H_2O und Acetonylharnstoff (Schmelzp. — $Ag.C_5H_9N_2O_3$. Nadeln.

Thiacetonuraminsäure (Acetonylsulfocarbaminat) $C_5H_7NSO_2 = C\langle{}^{O.CS}_{CO}\rangle NH$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Aceton mit einem Gemen KCy, Rhodankalium und Salzsäure. $C_3H_6O + CNH + CNHS + H_2O = C_5H_7N$ NH_3 (URECH, *B.* 6, 1117). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Sehr löslich in schwerer in kaltem Wasser. Sublimirt leicht. — Zerfällt beim Erhitzen mit conc säure, im Rohr auf 120°, in CO_2, H_2S, NH_3 und Acetonsäure: $C_5H_7NSO_2 + 3$ $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H + CO_2 + H_2S + NH_3$. — $Ag.C_5H_6NSO_2$. Wird aus sehr ver Lösung der Säure und $AgNO_3$ erhalten. — Schwer löslich.

Acetonylcarbaminat $C_5H_7NO_3$. *Bildung.* Kocht man Thiacetonuraminsäu Bleilösung oder mit Ag_2O, so wird aller Schwefel als PbS (resp. Ag_2S) abgeschied Lösung befindet sich die Säure $C_5H_7NO_3$. $C_5H_7NO_2S + H_2O = C_5H_7NO_3$ - (URECH, *B.* 11, 467). — Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in länglichen Pr Schmelzp.: 75,5—76° (URECH, *B.* 13, 485). Destillirbar. Löslich in Wasser, Alkoh Aether. — Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder mit Barytwasser in CO_2, N Acetonsäure. — $Ag.C_5H_6NO_3$. Krystalle; — $2C_5H_7NO_3.AgNO_3$. Krystallinisch (URECH, *B.* 1

Glyoxylharnstoff $C_3H_4N_2O_3$. Es existiren 2 Verbindungen von dieser Zusa setzung, vielleicht den Formeln $CO\langle{}^{NH.CH(OH)}_{NH.\dot{C}O}$ und $CO\langle{}^{NH_2}_{NH.CO.COH}$ entspre

1. **Allantursäure** (Lantanursäure, Diffluan). *Bildung.* Beim Koche Allantoïn mit Salpetersäure oder mit PbO_2, oder beim Erhitzen mit Wasser im Ro 110—140° (PELOUZE, *A.* 44, 107; SCHLIEPER, *A.* 67, 216; MULDER, *A.* 159, 359). C H (Allantoïn) $+ H_2O = CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) $+ C_3H_4N_2O_3$; — entsteht, neben Gly und viel Harnstoff, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn (RHE *A.* 134, 220). — Beim Kochen von Allantoïnsäure $C_4H_6N_4O_4$ (PONOMAREW, *Ж.* 1 oder von Alloxansäure mit Wasser, neben anderen Produkten (SCHLIEPER, *A.* 56, 5 der Einwirkung von HJ auf Alloxansäure wird nur wenig Allantursäure gebildet (BA *A.* 119, 127). — Bei der Oxydation von Hydantoïn (Glykolylharnstoff). $C_3H_4N_2O_2$ + $C_3H_4N_2O_3$ (BAEYER, *A.* 117, 179; 130, 160). Beim Kochen von Uroxansäure mit W $C_5H_8N_4O_6 = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + CO(NH_2)_2$ (MEDICUS, *B.* 9, 1162; PONOMAREW. 2155). — Gummiartig, zerfließlich. Unlöslich in Alkohol. Zerfällt beim Koche Kalilauge glatt in CO_2 und NH_3 (Spaltungsprodukte von Harnstoff), Essigsäur Oxalsäure (Spaltungsprodukte der Glyoxylsäure). I. $C_3H_4N_2O_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + C$ — II. $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$ und $3C_2H_2O_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + 2C$ (MEDICUS, *B.* 10, 544). — Die Salze sind meist amorph. — $K.C_3H_3N_2O_3.C_3H_4N_2O_3$ + Rinden, löslich in 9—10 Thln. kaltem Wasser (SCHLIEPER). — $Ba(C_3H_3N_2O_3)_2$. Amorph leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken (MEDICUS, *B.* 9, 1163). — Hält lufttrocken $3H_2O$ (PONOMAREW). — $Pb_2.C_3H_2N_2O_3$ (D stellung. Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und NH_3 (SCHLIEPER). — I unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Aus neutraler Lösung wird das Salz $Pb(C_3H_3$ $+ 3H_2O$ gefällt. Es ist unlöslich in Wasser (PONOMAREW).

. **Glyoxylharnstoff.** *Bildung.* Oxonsäure zerfällt leicht in Glyoxylharnstoff, CO_2 und NH_3. $C_4H_3N_3O_4 + H_2O = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + NH_3$. Versetzt man eine Lösung von neutralem oxonsaurem Kalium mit Essigsäure, so krystallisirt das Kaliumsalz des Glyoxylharnstoffes aus (MEDICUS, *A.* 175, 234). — Dicke Nadeln, reichlich in heißem Wasser löslich, weniger in kaltem. — $K.C_3H_3N_2O_3$. Krystallpulver in Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ag.C_3H_3N_2O_3$. Pulver.

Glyoxyldiureïd, Allantoïn $C_4H_6N_4O_3 = CO{<}^{NH.CH.NH.CONH_2}_{NH.CO}$ (GRIMAUX) $CO{<}^{NH.C:NCO.NH_2}_{NH.CH(OH)}$ (SCHORLEMMER). *Vorkommen.* In der Allantoïsflüssigkeit der Kühe (LASSAIGNE); im Harn säugender Kälber (WÖHLER, *A.* 70, 229); im Hundeharn bei gestörter Respiration (FRERICHS, STAEDELER, *J.* 1854, 714) und nach dem Einnehmen von Harnsäure (SALKOWSKI, *B.* 9, 721), zuweilen auch im Harn gesunder Hunde (SALKOWSKI, *B.* 11, ; MEISSNER, JOLLY, *Z.* 1865, 131). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 245), mit Wasser und Braunstein (HEELER, *Z.* 1866, 746), mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (SCHLIEPER, *A.* 67, 219), Ozon (GORUP, *A.* 110, 94), mit Chamäleonlösung (NEUBAUER, *A.* 99, 217; CLAUS, *B.* 7,). $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dialursäure. $2C_4H_4N_2O_4 + 2N_2O_3 = C_4H_6N_4O_3 + 4CO_2 + H_2O + 2NO + 2N$ (GIBBS, *A. Spl.* 7, 337). — Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Glyoxylsäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100°. $2CH_4N_2O + C_2H_2O_3 = C_4H_6N_4O_3 + 2H_2O$ (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11,). — *Darstellung.* Man trägt in mit Wasser angerührte Harnsäure 161 Thle. allmählich und unter Vermeidung von Erhitzung 100 Thle. $KMnO_4$ ein, filtrirt die Lösung, sobald sie farblos ist, ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (CLAUS).

Monokline Säulen (DAUBER, *J.* 1849, 511; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 701). 1 Thl. löst sich in 131,5 Thln. Wasser von 21,8° (GRIMAUX), in 160 Thln. Wasser von 20° (LIEBIG, WÖHLER), leichter in Alkohol. Reagirt neutral. Entwickelt bei der trocknen Destillation Cyanammonium. Zerfällt beim Erwärmen mit Vitriolöl in CO, NH_3 und CO_2. $C_4H_6N_4O_3 + 3H_2O = 2CO + 4NH_3 + 2CO_2$. — Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,55) zu Allanursäure $C_3H_4N_2O_3$ oxydirt; mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entsteht Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_4$. — Wird durch Natriumamalgam zu Glykoluril $C_4H_6N_4O_2$ reducirt. Mit Jodwasserstoff entstehen Hydantoïn und Harnstoff. $C_4H_6N_4O_3 + 2HJ = CO(NH_2)_2 + C_3H_4N_2O_2 + J_2$. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 110—140°, beim Kochen mit Bleisuperoxyd oder bei der Einwirkung von Salpetersäure tritt Spaltung in Harnstoff und Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ ein. Eine gleiche Spaltung erfolgt auch bei der Einwirkung von Alkalien; diese zerlegen aber die Allantursäure gleich weiter in Glyoxylsäure und Harnstoff. Durch die Wirkung des überschüssigen Alkalis wird der gebildete Harnstoff in CO_2 und NH_3, die Glyoxylsäure aber in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt. Daher erhält man beim Kochen von Allantoïn mit Barytwasser: CO_2, NH_3, Oxalsäure und Hydantoïn (BAEYER, *A.* 130, 163). Beim Kochen mit conc. Kalilauge werden CO_2, NH_3, Essigsäure und Oxalsäure gebildet. $3C_4H_6N_4O_3 + 13H_2O = 12NH_3 + 6CO_2 + C_2H_4O_2 + 2C_2H_2O_4$ (CLAUS, *B.* 7, 230). Allantoïn löst sich unverändert in Kalilauge, bleibt die Lösung lange Zeit stehen, so enthält sie allantoïnsaures Kalium $C_4H_7N_4O_4.K$.

Allantoïn verbindet sich direkt mit Metalloxyden (LIMPRICHT, *A.* 88, 94); namentlich giebt es mit Quecksilberoxydsalzen Niederschläge, nach Art des Harnstoffes. Bei Gegenwart von Allantoïn ist deshalb das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung im Harn nicht anwendbar. — Bleibt eine wässrige Allantoïnlösung bei 30° mit Hefe stehen, so ist nach 4 Tagen alles Allantoïn verschwunden, und die Lösung hält NH_3, CO_2, Oxalsäure, Harnstoff und Glykolsäure (?) (WÖHLER, *A.* 88, 100).

Salpetersaures Allantoïn $C_4H_6N_4O_3.HNO_3$. *Darstellung.* Man übergießt Allantoïn mit gewöhnlicher Salpetersäure und lässt das Gemisch über Kalk stehen (MULDER, *A.* 159,). — Amorph. Wird von Wasser oder Alkohol zerlegt, unter Abscheidung von Allantoïn.

Verbindungen des Allantoïns mit Basen. $K.C_4H_5N_4O_3$. *Darstellung.* Man löst Allantoïn in Kalilauge, giebt Alkohol hinzu und verdunstet die Lösung über Kalk (MULDER, *A.* 50, 362). — Seideglänzende Masse. Sehr löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. Giebt mit Säure nach einiger Zeit einen Niederschlag von Allantoïn. — $C_4H_6N_4O_3.ZnO$. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (LIMPRICHT). — $2C_4H_6N_4O_3.CdO$ (L.). — Die wässrige Lösung des Allantoïns löst bei Siedehitze Quecksilberoxyd, aus der Lösung scheidet sich zunächst die Verbindung $6C_4H_6N_4O_3.5HgO$ als ein amorphes, in Alkohol und kaltem Wasser unlösliches Pulver aus. Gelöst bleibt die terpentinartige Verbindung $10C_4H_6N_4O_3.3HgO$ (?). Beim Uebergießen mit Wasser geht diese Verbindung in den pulvrigen Körper $3C_4H_6N_4O_3.2HgO$ über. Allantoïn wird nicht gefällt durch Sublimat, giebt aber mit $Hg(NO_3)_2$ einen amorphen Niederschlag $C_4H_6N_4O_3.5HgO$ (LIMPRICHT). — $4C_4H_6N_4O_3.3PbO$. — $6C_4H_6N_4O_3.CuO$. Grüne Krystalle. —

$Ag.C_4H_5N_4O_3$. Amorphes Pulver, wird durch Fällen einer Allantoïnlösung mit $Ag.NO_3$ NH_3 erhalten (LIEBIG, WÖHLER).

Methylallantoïn $C_5H_8N_4O_3 = C_4H_5N_4O_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation Methylharnsäure mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (HILL, *B.* 9, 1090). verfährt wie bei der Darstellung von Allantoïn; filtrirt die farblos gewordene Flüssi sofort ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und verdunstet. — Monokline Pri Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in k Wasser und in Alkohol; unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. wasserstoffsäure in Harnstoff und Methylhydantoïn. — $Ag.C_5H_7N_4O_3$. Kurze Prismen. löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Allantoïnsäure $C_4H_8N_4O_4 = NH_2.CO.NH.CH.(CO_2H)NH.CO.NH_2$. *Bildung.* 2—3tägigem Stehen einer Lösung von Allantoïn in Kalilauge (SCHLIEPER, *A.* 67, MULDER, *A.* 159, 362; PONOMAREW, *Ж.* 11, 13). — Die freie Säure gewinnt man durch legen des Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure in der Kälte (P.). Sie bildet ein Kry pulver, das sich schwer in kaltem Wasser löst. Beim Erwärmen mit Wasser zerfäll in Harnstoff und Allantursäure. $C_4H_8N_4O_4 = CO(NH_2)_2 + C_3H_4N_2O_3$.

Salze: PONOMAREW. Die Alkalisalze (auch das Ammoniaksalz) entstehen bei n tägigem Stehen der Lösung von Allantoïn in Alkalien. — $NH_4.C_4H_7N_4O_4$. Krystallpu — $Na.C_4H_7N_4O_4 + H_2O$. Kleine Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkoho fällt. — $K.C_4H_7N_4O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Reagirt ne (MULDER). — $Ba(C_4H_7N_4O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_4H_7N$ $+ H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_4H_7N_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Glykoluril $C_4H_6N_4O_2 = CO\langle{NH.C:N.CO.NH_2 \atop NH.CH_2}$ (?) (PONOMAREW). *Bildung.* der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn. $C_4H_6N_4O_3 - O = C_4H_6N_4O_2$ (RHEIN *A.* 134, 219). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Allantoïn in 30 Thln. kochendem Wasser setzt allmählich 1procentiges Natriumamalgam hinzu. Die Lösung wird durch Schwefels immer schwach sauer erhalten. — Kleine Oktaëder oder (bei langsamer Krystallisat spiefsige Nadeln. In Wasser schwerer löslich als Allantoïn. In heifsem Ammoniak et löslicher als in heifsem Wasser. Indifferent. Wird von conc. Jodwasserstoffsäure n verändert. Unzersetzt löslich in conc. Salz- oder Schwefelsäure. Zerfällt beim Koc mit verdünnter Salzsäure in Harnstoff und Hydantoïn und beim Kochen mit Barythy in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Hydantoïnsäure. — $Ag_2.C_4H_4N_4O_2$. Wird d Fällen einer heifsen Glykolurillösung mit $AgNO_3$ und NH_3 in dicken, strohgelben Flocken halten.

Allansäure $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersä auf Allantoïn, neben Harnstoff und Allantursäure (MULDER, *A.* 159, 353). — *Darstell* Man übergiefst feingeriebenes Allantoïn allmählich und unter Abkühlen mit Salpetersä (spec. Gew. = 1,35), welche viel NO_2 enthält. Die Lösung bleibt in einer feuchten Atmosph stehen, bis sich Krystalle abscheiden, die man aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 210—220°, ohne zu schmelz Reagirt sauer. — $NH_4.C_4H_4N_5O_5$. Prismen. — $Pb(C_4H_4N_5O_5)_2 + 2H_2O$. Warzen; — $C_4H_4N_5$ Pb(OH). Wird durch Fällen der Säure mit Bleiessig erhalten. Ueberschüssiger Bleiessig erz einen Niederschlag $2Pb(C_4H_4N_5O_5)_2.5Pb(OH)_2$. — $Ag.C_4H_4N_5O_5 + H_2O$. Amorpher Niedersch löst sich in warmem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_4 = CO\langle{NH.CO \atop NH.C:N.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Beim handeln von Allantoïn mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (EMBDEN, *A.* 167, oder mit Kali und Kaliumpermanganat (MULDER, *B.* 8, 1292). $C_4H_6N_4O_3 + O = C_4H_3N$ $+ NH_3$. — *Darstellung.* Man löst 4 Thle. Allantoïn in 20 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = und fügt allmählich und unter Abkühlen eine, mit 14 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1 setzte, concentrirte Lösung von 2,5 Thln. $KMnO_4$ hinzu. Aus dem Filtrat wird durch Neutrali mit Essigsäure saures allantoxansaures Kalium gefällt (PONOMAREW, *Ж.* 11, 19). — Die f Allantoxansäure existirt nicht: sie zerfällt bei der Abscheidung aus Salzen in CO_2 Allantoxaïdin. Das (saure) Kaliumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Amei säure und Biuret. $C_4H_2N_3O_4.K + 2H_2O = CO_2 + CHO_2.K + C_2H_5N_3O_2$. — Bei der E wirkung von Natriumamalgam entsteht aus Allantoxansäure Hydroxonsäure C_4H_7N — Die neutralen Alkalisalze werden nur durch Neutralisiren der Säure mit freiem Al erhalten. Alle neutralen Salze — das neutrale Bleisalz ausgenommen — gehen b Versetzen mit Essigsäure in saure Salze über.

Salze: PONOMAREW. — $NH_4.C_4H_2N_3O_4$. Dünne Nadeln; schwer löslich in kaltem Was — $(NH_4)_2.C_4HN_3O_4$. Krystalle, in Wasser leichter löslich als das saure Salz. — $K.C_4H_2N$

ideglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich in 160 Thln. kalten Wassers (EMBDEN). Wird von sigsäure, in der Kälte, nicht zersetzt. — $K_2.C_4HN_3O_4 + H_2O$. Asbestähnliche Nadeln. Leicht slich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_2N_3O_4)_2 + 6H_2O$. Krystallinisch, in kaltem asser fast unlöslich; — $Ba.C_4HN_3O_4 + 2H_2O$. Wird durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes t $BaCl_2$ erhalten. — $Pb(C_4H_2N_3O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sehr dünne Nadeln; — $Pb.C_4HN_3O_4$. — $.C_4H_2N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser; — $Ag_2.C_4HN_3O_4$. Gelatinöser ederschlag.

Der saure Aethylester $C_2H_5.C_4H_2N_3O_4$ wird aus dem sauren Silbersalze und Jodhyl erhalten (P.). — Honigartige Masse.

Allantoxaïdin $C_3H_3N_3O_2 + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.C:NH\end{matrix}\right. + H_2O$. *Bildung.* Allantoxanure zerfällt, im Momente des Freiwerdens, in CO_2 und Allantoxaïdin (PONOMAREW, *Ж.* , 47). — *Darstellung.* Man übergiefst allantoxansaures Blei mit siedendem Wasser, leitet $_2S$ ein und verdampft das Filtrat im Wasserbade. — Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. eicht löslich in siedendem Wasser, viel schwerer in kaltem; schwer löslich in Alkohol, dlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von NH_3, NH_3 und Cyansäure. Reagirt sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure; e Salze sind aber äufserst unbeständig. Schon beim Versetzen einer wässrigen Allantaïdinlösung mit Alkalicarbonaten tritt Zerlegung in Biuret und Ameisensäure ein. $C_3H_3N_3O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + CH_2O_2$. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen von llantoxaïdin mit Wasser. — $K.C_3H_2N_3O_2$. *Darstellung.* Man löst Allantoxaïdin in Wasser ad fällt die Lösung mit Alkohol. — Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_3H_2N_3O_2$. Amorpher iederschlag, unlöslich in Wasser.

Hydroxonsäure, $C_8H_{10}N_6O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam af eine wässrige Lösung von saurem allantoxansaurem Kalium. $2C_4H_2N_3O_4K + 6H = C_8H_8N_6O_7K_2 + H_2O$ (PONOMAREW, *Ж.* 11, 56). Die freie Säure wird durch Kochen des aliumsalzes mit conc. Salzsäure erhalten. Sie bildet ein schweres Krystallpulver und löst ch schwer sowohl in kaltem, wie im heifsen Wasser. Wird beim Kochen mit Salz- oder alpetersäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 150°, entstehen CO_2, NH_3 und wenig CO. Zerfällt bei längerem Kochen mit Bromwasser in CO, CO_2 nd Biuret. Beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird Allantxansäure gebildet. — Kräftige zweibasische Säure. — $(NH_4)_2.C_8H_8N_6O_7$. Kleine Nadeln; hwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_8H_8N_6O_7$. — $K_2.A$. Kleine Prismen; löslich in —65 Thln. kaltem Wasser. — $Mg.A + 4H_2O$. — $Ba.A + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $PbA + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulvriger Niederschlag. — $Ag_2.A + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Harnstoffderivate der Brenztraubensäure (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 373).

1. **Pyvuril** $C_5H_8N_4O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.C(CH_3).NH.CO.NH_2\\NH.CO\end{matrix}\right.$ (?). (Homolog mit Allantoïn). *Bildung.* Durch 1—2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100°. $C_3H_4O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_8N_4O_3 + 2H_2O$. Gleichzeitig erfolgt eine sendäre Reaktion, bei der CO und brenztraubensaures Ammoniak gebildet werden. $C_3H_4O_3 + CH_4N_2O + H_2O = CO_2 + 2C_3H_4O_3.NH_3$. Durch kochenden Alkohol entzieht dem Produkt das brenztraubensaure Ammoniak und unveränderten Harnstoff. Den ckstand löst man in 10 Thln. siedenden Wassers. — Rhombische Tafeln. Wenig löslich kaltem Wasser, löslich in 10 Thln. kochenden Wassers. Unlöslich in Alkohol und ther. Zerfällt bei mehrtägigem Erhitzen auf 155—160° in 2 amorphe Körper, von en der eine (Tetrapyruvintetrureïd) unlöslich ist. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in rnstoff (resp. CO_2 und NH_3), Oxalsäure u. a. Säuren. Wird beim Kochen mit vernter Salzsäure in Harnstoff und Dipyruvintriureïd C H N O, beim Kochen mit centrirter Säure aber in Harnstoff und Pyruvinureïd $C_4H_4N_2O_2$ gespalten. Mit conc. petersäure entsteht Nitropyruvinureïd $C_4H_3(NO_2).N_2O_2$.

2. **Tribromanhydropyvuril** $C_5H_3Br_3N_4O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen gleichen Theilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100°. $C_3HBr_3O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_3Br_3N_4O_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Leicht lich bei Siedehitze in Wasser und Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung, on in der Kälte, einen Niederschlag von AgBr und metallischem Silber.

3. **Pyruvinureïd** $C_4H_4N_2O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}N:C.CH_3\\NH.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyvu mit conc. Salzsäure. $C_5H_8N_4O_3 = C_4H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$. Man verdunstet zur ckne und übergiefst den Rückstand mit Alkohol. Nach 24 stündigem Stehen wird Alkohol abfiltrirt und das Unlösliche aus Wasser umkrystallisirt. — Krystallinisches lver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. **Nitropyruvinureïd** $C_4H_3N_3O_4 = CO\langle{N : C.CH_2(NO_2) \atop NH.\dot{C}O}$. *Darstellung.* M
Pyvuril mit 4—5 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure und verdampft bis zu Syrupconsiste erkaltete Rückstand wird mit 2—3 Thln. Wasser gewaschen und das Ungelöste in 2 siedenden Wassers aufgenommen. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt un setzung oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 25 Thln. sie Wasser. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien; die Lösung in Kali zersetzt sic beim Kochen. Zerlegt bei Siedehitze die Carbonate; giebt mit Blei- und Silb gelatinöse Niederschläge, z. B. $Ag_2.C_4HN_3O_4$. — Zerfällt beim Kochen mit Bro in Brompikrin und Parabansäure. $C_4H_3N_3O_4 + 6Br + H_2O = CBr_3(NO_2) + C_3H_2$ $+ 3HBr$.

5. **Dipyruvintriureïd** $C_9H_{12}N_6O_5$. *Bildung.* Pyvuril zerfällt beim Koc verd. Salzsäure in Harnstoff und Dipyruvintriureïd. $2C_5H_8N_4O_3 = CO(NH_2)_2 + C_9H$ — Beim Erhitzen gleicher Theile Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100°. 3C $+ 2C_3H_4O_3 = C_9H_{12}N_6O_5 + 4H_2O$. — Krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser in mehr als 250 Thln. siedenden Wassers. Löst sich sehr leicht in kalten Alkali sich mit ihnen zu verbinden. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien und Baryt Harnstoff, Brenztraubensäure und Pyvuril. $C_9H_{12}N_6O_5 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 +$ $+ C_5H_8N_4O_3$. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Nitropyruvinureïd gebil

6. **Tripyruvintetraureïd** $C_{13}H_{16}N_8O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dipyruvin beim Erhitzen gleicher Theile Brenztraubensäure und Harnstoff auf 100° und blei Ausziehen des Triureïds mit kochendem Wasser zurück. — Amorphes Pulver. Vö löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich kalien und ist daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, fällbar.

7. **Tetrapyruvintetraureïd.** $C_{16}H_{16}N_8O_8$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhit Pyvuril auf 170°. — Amorph, völlig unlöslich in Wasser. Wird beim Uebergieß Alkalien gelatinös, löst sich allmählich und wird aus der alkalischen Lösung durch als voluminöse Gallerte gefällt.

Harnstoffderivate der Oxalsäure. 1. **Oxalylharnstoff** (Parbansäure) C_3H $= CO.{NH.CO \atop NH.\dot{C}O}$. *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit mäfsig starker Sa säure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 285) oder mit Braunstein und verd. Schwef (WHEELER, *Z.* 1866, 746). $C_5H_4N_4O_3 + O_2 + H_2O = CO_2 + C_3H_2N_2O_3 + CO(NH_2)_2$. Erwärmen von Harnsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (LAURENT, GERHARD *ch.* [3] 24, 175) oder mit Brom und Wasser (HARDY, *J.* 1864, 631). In allen Fällen wird die Harnsäure zunächst in Harnstoff und Alloxan gespalten, und Le oxydirt sich dann weiter. — Alloxantin giebt beim Erwärmen mit Vitriolöl Ba säure und Parabansäure (FINCKH, *A.* 132, 304). Beim Behandeln von Guanin mi und $KClO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 156). Beim Kochen von Nitropyruvinureïd mit wasser; beim Erhitzen von Oxalursäure $POCl_3$ (S. 759) (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 380). Uebergiefsen eines Gemenges von Oxalsäure und Harnstoff mit $PCl_3.CO(NH_2)_2 + C$ $= CO.(NH)_2C_2O_2 + 2H_2O$ (PONOMAREW, *Bl.* 18, 97). — *Darstellung.* Man erwärmt 3 Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 70° und trägt rasch und in kleinen Antheilen 1 Harnsäure ein. Die Lösung wird anfangs auf freiem Feuer und dann im Wasserbade verd Die ausgeschiedene Parabansäure wird aus Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, *A.* 17 — Man übergiefst Harnsäure mit wenig Wasser und fügt überschüssiges Brom hinzu. NIER, *Bl.* 22, 56). — Breite Nadeln (monokline Säulen SCHABUS, *J.* 1854, 470). l löst sich in 21,2 Thln. Wasser von 8° (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 322). — Einba Säure. Die Salze sind sehr unbeständig und gehen schon bei gewöhnlicher Tempe unter Wasseraufnahme, in oxalursaure Salze über. Beim Kochen mit Alkalien tritt Sp in Oxalsäure und Harnstoff ein. — Wird von H_2S nicht angegriffen, aber mit Zink Salzsäure entsteht ein Reduktionsprodukt (Oxalantin).

Hydrat $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$ (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 321). *Darstellung.* trägt sehr langsam 1 Thl. reine Harnsäure in 3 Thle. auf 60° erwärmte Salpetersäure Gew. = 1,3) ein und hält die Temperatur der Mischung auf 35—55°. Zuletzt wird a erwärmt und dann in die Kälte gestellt (TOLLENS, *A.* 175, 227). — Grofse Krystalle. l löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 8°. Verliert bei 150—160° das Krystallwasser und tallisirt nun aus Wasser ohne Krystallwasser.

Salze: MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_3HN_2O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung Parabansäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak. — Krystallinisches P unlöslich in Alkohol. Das trockne Salz hinterlässt bei 100° freie Parabansäure. Die wä

es Salzes geht beim Erwärmen rasch in oxalursaures Ammoniak über. Beim Erhitzen alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht Oxaluramid. — Na.Ä. — K.Ä. ch Fällen von überschüssiger alkoholischer Parabansäurelösung mit Kaliumalkoholat Wendet man alkoholische Kalilauge an, so entsteht nur oxalursaures Kalium. — $)_3 + H_2O$. Wird durch Fällen von Parabansäure mit Silberlösung als krystal- Niederschlag erhalten. — Unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3. — $Ag.C_3HN_2O_3$. ung. Man fällt 2 Mol. Parabansäure mit 3 Mol. $AgNO_3$, filtrirt vom Niederschlage O_3) ab, erhitzt das Filtrat auf 80—90° und fällt mit NH_3. Der Niederschlag wird in ertheilt und tropfenweise Salpetersäure zugegeben, bis $^1/_4$ des Niederschlages sich gelöst Aus dem erwärmten Filtrat fällt man durch NH_3 das Salz $Ag.C_3HN_2O_3$ aus. Dasselbe nen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich äufserst leicht in t.

abansaurer Harnstoff $C_3H_2N_2O_3.CO(NH_2)_2$. Vierseitige, rhombische Tafeln IDT, *J.* 1855, 689). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (HLASI- 1856, 690).

hylparabansäure $C_4H_4N_2O_3 = CO(N_2.H.CH_3)C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen itrosokreatinin mit Salzsäure auf 100° (DESSAIGNES, *A.* 97, 342; vrgl. MÄRCKER, 15; STRECKER, *A.* 118, 164). Beim Kochen von Methylharnsäure mit 5—6 Thln. äure (spec. Gew. = 1,3) (HILL, *B.* 9, 1093). — Beim Kochen von Theobromin msäuregemisch (6,5 g Theobromin, 12 g $K_2Cr_2O_7$, 14 g H_2SO_4, 250 g H_2O) (MALY, GGER, *M.* 2, 95). Die Flüssigkeit wird, zur Gewinnung der Methylparabansäure, er ausgeschüttelt. — Glänzende Nadeln oder rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: . H.); 149,5° (HILL). Zerfällt durch Alkalien und Baryt, schon in der Kälte, Oxalsäure und Methylharnstoff. Löst sich langsam und ziemlich wenig in kaltem leicht in heifsem; löslich in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. t leicht. — $Ag.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, löslich in heifsem Wasser (H.).

thylparabansäure, (Cholestrophan) $C_5H_6N_2O_3 = CO.N_2(CH_3)_2.C_2O_2$. *Bildung.* schen von Caffein mit Salpetersäure (STENHOUSE, *A.* 45, 371; 46, 229) oder beim von Chlor in mit Wasser angerührtes Caffein (ROCHLEDER, *A.* 73, 57). Aus aurem Silber $Ag_2.C_3N_2O_3$ und Jodmethyl (STRECKER, *A.* 118, 174). — *Darstellung.* t 4—6 Stunden lang ein Gemenge von 30 g Caffein, 42,7 g $K_2Cr_2O_7$, 56,2 g H_2SO_4 cm. Wasser. Das meiste Cholestrophan scheidet sich ab, der Rest wird durch sehr häufiges eln der Flüssigkeit mit Aether erhalten (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 88). — Blättchen. .: 145,5° (MALY, HINTEREGGER). Destillirt unzersetzt bei 275—277° (MENSCHUTKIN, 02). Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (ST.); 1 Thl. löst sich bei 20° in 53,4 Thln. (M., H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (M.). Zerfällt durch alkoholisches der Barytlösung, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und Dimethylharnstoff $CH_3)_2$. Geht beim Erwärmen mit Wasser und $BaCO_3$ in Dimethyloxamid über . — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge unter Abscheidung von CO_2, Oxal- d Methylamin (?) (ROCHLEDER, *A.* 73, 123). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure glatt gespalten in CO_2, Oxalsäure und Methylamin (CALM, *B.* 12, 625). — Liefert hitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethoxaluramid.

äthyl und Parabansäure $C_7H_{12}NO_3J_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen hl. Parabansäure, 3—4 Thln. jodhaltigem Jodäthyl und 2 Thln. Alkohol (90%) auf 100° (HLASIWETZ, *A.* 103, 200). — Glänzende, grüne Prismen (aus Alkohol). öslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen er entweicht Jod, und es entstehen NH_4J und Oxalsäure. Zerfällt mit alkoho- Ammoniak in Oxamid, Jodammonium und Weingeist $2C_7H_{12}NO_3J_2 + 6NH_3 =$ $3C_2O_2.NH_2)_2 + 6C_2H_6O + 2NH_4J$.

alursäure $C_3H_4N_2O_4 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.OH$. *Vorkommen.* Oxalursaures ak ist in kleiner Menge im menschlichen Harn enthalten (SCHUNCK, *J.* 1866, *Bildung.* Parabansäure geht beim Erwärmen mit Alkalien in Oxalursäure über. $)_3 + H_2O = C_3H_4N_2O_4$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 287). Alloxan zerfällt beim mit wenig Blausäure und dann mit Potasche in CO_2, Oxalursäure und Dialur- $_4H_2N_2O_4 + 2KHO = CO_2 + K.C_3H_3N_2O_4 + K.C_4H_3N_2O_4$ (STRECKER, *A.* 113, 53). Behandeln von Harnstoff mit Aethyloxalsäurechlorid entsteht Oxalursäureäthyl- $I.O.C_2O_2.Cl + CO(NH_2)_2 = HCl + C_2H_5O.C_2O_2.NH.CO.NH_2$ (HENRY, *B.* 4, 644). ie Oxalursäure bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. rem Kochen mit Wasser zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff. $C_3H_4N_2O_4$ + $_2H_2O_4 + CO.NH_2)_2$. Beim Erhitzen mit $POCl_3$, zuletzt auf 200°, wird sie in äure zurück verwandelt (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 367).

ze: WAAGE, *A.* 118, 30. — $NH_4.C_3H_3N_2O_4$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich Wasser, leicht in heifsem (LIEBIG, WÖHLER). — Na.A. Warzen. In Wasser viel

schwerer löslich als das Kaliumsalz. — KĀ + H_2O. Rhombische Krystalle. Schwer l kaltem Wasser. Hinterlässt beim Glühen KCN und K_2CO_3 (MENSCHUTKIN, *A.* 172, CaĀ$_2$ + $2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 483 Thln. Wasser von 15°; in 20 Thln. k Wassers. — BaĀ$_2$ + $2H_2O$. 1 Thl. löst sich in 633 Thln. Wasser von 9°; in 55 Thln. den Wassers. — AgA. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen Nadeln (L. W.)

Aethylester $C_5H_8N_2O_4 = C_3H_3N_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyloxalsäur und Harnstoff (HENRY, *B.* 4, 644); aus oxalursaurem Silber und Jodäthyl (Gr *Bl.* 21, 157). — Sehr feine, seideglänzende Nädelchen (aus Aether). Schmilzt un setzung bei 177—178° (SALOMON, *B.* 9, 374). Fast unlöslich in kaltem Wasser. beim Kochen mit Wasser, oder beim Erwärmen mit Baryt in Alkohol, Oxalsä Harnstoff. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entsteht Oxal — Versetzt man eine Lösung des Esters in heifsem Wasser mit einem Tropfen Am und dann mit $AgNO_3$, so entsteht ein dicker, gelatinöser Niederschlag von paraba Silber $Ag_2.C_3N_2O_3 + H_2O$ (SALOMON).

Cyanursaures Oxamethan (isomer mit Oxalursäureäthylester) $C_{15}H_{24}N$ $C_3N_3H_3O_3.3(NH_2.C_2O_2.OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyanursäuredäm auf 130° erhitztes Oxamethan ($NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$) (GRIMAUX, *Bl.* 21, 154). — Gl Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Erweichen bei 155—160°. Sehr wenig lö kaltem Wasser, löslich in etwa 30 Thln. kochendem Wasser. Die wässrige Lösu mit NH_3 einen Niederschlag von Oxamid. Bei kurzem Kochen mit Kalkmilch sich oxaminsaures Calcium ab. Barytwasser erzeugt einen Niederschlag von I cyanurat.

3. **Oxaluramid** (Oxalan) $C_3H_5N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.NH_2$. *Bildung.* B hitzen von Oxalurester mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (SALOMON, *B.* 9 beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamethan. $CO(NH_2)_2 + NH_2.C_2O_2$ $= C_3H_5N_3O_3 + C_2H_5(OH)$ (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 9, 143). — Beim Versetzen ei dünnten Lösung von Alloxan erst mit Blausäure und hierauf mit Ammoniak. 2C$_4$I $+ NH_3 + H_2O = C_3H_5N_3O_3 + C_4H_4N_2O_4$ (Dialursäure) $+ CO_2$ (SCHISCHKOW, R *A.* 106, 255; STRECKER, *A.* 113, 48). — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Oxalursäure, Oxalsäure un Löst sich in kalter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung und Bildung von oxalur Kalium. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und daraus durch Wasser (STRECKER).

Dimethyloxaluramid $C_5H_9N_3O_3 = C_3H_3(CH_3)_2N_3O_3$. *Bildung.* Beim Erhitz ätherischen Lösung von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak a (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 203). — Voluminöse Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung b Sublimirt zum Theil unzersetzt.

4. **Oxalantin** (Leukotursäure) $C_6H_6N_4O_6$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Pa säure mit Zink und Salzsäure in der Kälte. $2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = C_6H_6N_4O_6$ (LIMP *A.* 111, 134). Bei dieser Reaktion scheidet sich eine schwerlösliche Zinkverbindu Oxalantins ab, die man durch H_2S zerlegt. — Entsteht in kleiner Menge bei lä Kochen von Alloxansäure mit Wasser (SCHLIEPER, *A.* 56, 2). — Kleine, harte Kr Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Reagirt schwach sauer. Lö leicht in Alkalien; die alkalische Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch be wärmen, in NH_3 und Oxalursäure. Wird von kochender Salpetersäure nicht ve Reducirt bei Siedehitze Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung.

5. **Oxalyldiureïd** $C_4H_6N_4O_4 = NH_2.C_2O_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Be stündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Parabansäure und Harnstoff auf 12 $CO(NH)_2.C_2O_2 + CO(NH_2)_2 = C_4H_6N_4O_4$ (GRIMAUX, *Bl.* 32, 120). — Pulver. Sehr löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. beim Kochen mit Ammoniak in Oxalsäure, Harnstoff und wenig Biuret. Löst Vitriolöl und wird daraus durch Wasser als voluminöse Gallerte gefällt. Giebt m lauge und wenig Kupfersulfat die Biuretreaktion.

Harnstoffderivate der Malonsäure. 1. **Malonylharnstoff** (Barbitur

$$C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$$ (BAEYER, *A.* 130, 136). *Bildung.* Be hitzen gleicher Gewichtstheile Malonsäure, Harnstoff und $POCl_3$ auf 100° (Gr *Bl.* 31, 146). Beim Erhitzen von Alloxantin mit Vitriolöl (FINCK, *A.* 132, 3 *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Alloxantin mit 3—4 Thln. Vitriolöl im Wasserb die Entwicklung von SO_2 aufhört und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinz

· Produkt wird mit Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Beim :allisirt Barbitursäure (FINCK).
che Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. Wenig löslich in er, leicht in heifsem. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird von rauchender in Nitrobarbitursäure übergeführt. Mit Kaliumnitrit entsteht nitrosobarbitur- n. Brom erzeugt bei 100° Dibrombarbitursäure. Beim Erhitzen mit Glycerin :ursäure gebildet und beim Erhitzen mit Harnstoff malobiursaures Ammoniak. n Kochen mit Kalilauge in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Malonsäure :weibasische Säure, liefert vorzugsweise saure Salze. Dieselben lassen sich schen der freien Säuren mit Acetaten darstellen.

$_3N_2O_3$. Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_4H_2N_2O_3 + 2H_2O$. Man fällt eine Lösung von Barbitursäure in Natron mit Alkohol. — $K.C_4H_3N_2O_3$. ich löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_4H_3N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen; in kaltem und heifsem Wasser. — $Pb.C_4H_2N_2O_3$. Krystallinischer Niederschlag. $O_3)_2 + 3H_2O$. Grüner, krystallinischer Niederschlag.

$C_4H_4N_2O_3.(CN)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in wäss- säurelösung (NENCKI, *B.* 5, 886). — Krystallinischer Niederschlag. Bräunt . Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; geht aber, beim Lösen in Cyanuromalsäure $C_4H_6N_2O_4$ über.

ylbarbitursäure $C_6H_8N_2O_3 = CO(N.CH_3)_2.C_2H_2O_2$. *Bildung.* Beim Ver- Rohproduktes der Einwirkung von PCl_3 auf Malonsäure mit Dimethylharn- Cyanacetylchlorid $(CN.CH_2.COCl)$ und Dimethylharnstoff, neben Cyanacetyl- stoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Platte Nadeln. Schmelzp.: 123°. Sehr löslich nd Alkohol. Sublimirbar.

rbitursäure $C_4H_3BrN_2O_3 = CO.N_2H_2.(C_3HBrO_2)$. *Bildung.* Durch Ein- Metallen (Natriumamalgam, Zink..) auf Dibrombarbitursäure; beim Ver- ser Säure mit wässriger Blausäure. $C_4H_2Br_2N_2O_3 + HCN = C_4H_3BrN_2O_3$ ... lkalien (und Baryt) spalten Dibrombarbitursäure, schon in der Kälte, in nacetylharnstoff und Monobrombarbitursäure. $2C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = CO_2$ ... $Br_2O) + C_4H_3BrN_2O_3$ (BAEYER, *A.* 130, 134). — Kleine Nadeln. Schwer lös- n Wasser. Einbasische Säure.

BrN_2O_3. Scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Dibrombarbitursäure in skopischen Nadeln ab, die ziemlich schwer löslich sind. — $Zn(C_4H_2BrN_2O_3)_2$ + Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält 6H₂O MULDER, *B.* 12, 2309.

barbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_3 = CO.N_2H_2.C_2Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Be- Barbitursäure, Nitroso- oder Nitrobarbitursäure oder Hydurilsäure mit Brom . 127, 220). $C_4H_3(NO)N_2O_3 + 4Br = C_4H_2Br_2N_2O_3 + NOBr + HBr$; $O + 4Br = C_4H_2Br_2N_2O_3 + NO_2Br + HBr$; — $C_8H_6N_4O_6$ Hydurilsäure $= C_4H_2Br_2N_2O_3 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 4HBr$. — *Darstellung.* Man fügt vertheilter Nitrosobarbitursäure so lange Brom, als dieses noch verschluckt wird. nn zum Kochen.

che Krystalle (Prismen oder Blätter aus verdünnter Salpetersäure). Schwer ltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Beim Kochen mit Wasser ent- . $C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + 2HBr$. — Leicht löslich in Aether, Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Schmilzt unter Entwicklung von st sich leicht und unzersetzt in wasserfreier Blausäure, zerfällt aber beim it wässriger Blausäure in Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Natrium- eugt Brombarbitursäure und dann Barbitursäure. HJ bildet erst Hyduril- nn Barbitursäure. — Schwefelwasserstoff, in wässriger Lösung, giebt Dialur- O_4; wässriges Schwefelammonium giebt ein Gemenge von barbitursaurem irem Ammoniak. — Wässriges Brom bewirkt Zerlegung in CO_2 und Tribrom- ff. — Alkalien bewirken Spaltung in Monobrombarbitursäure, CO_2 und Tri- rnstoff.

yldibrombarbitursäure $C_6H_6Br_2N_2O_3 = CO.N(CH_3)_2.C_2Br_2O_2$. *Bildung* ylbarbitursäure und Bromwasser (MULDER, *B.* 12, 467). — Krystallinisch 75—180°.

rbitursäure (Diliturstäure) $C_4H_3N_3O_5 + 3H_2O = CO.N_2H_2.C_2H(NO_2)O_2$ *ildung.* Beim Behandeln von Barbitursäure mit rauchender Salpetersäure 130, 140); beim Erwärmen von Hydurilsäure mit gewöhnlicher Salpeter- $_6O_6 + 2HNO_3 = C_4H_3N_3O_5 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ HNO_2 + H_2O$ (BAEYER, SCHLIEPER, *A.* 56, 24). — Quadratische Blättchen oder Prismen. Leicht fsem Wasser; schwieriger in kaltem, mit intensiv gelber Farbe. Schwerer lös- ol, unlöslich in Aether. Giebt beim Erwärmen mit Chlorkalk Chlorpikrin.

Zerfällt mit Bromwasser, bei 100° im Rohr, in Dibrombarbitursäure, Salpeters
HBr. Wird von H_2S nicht angegriffen, dagegen bewirkt HJ Reduktion zu Am
tursäure. Beim Erwärmen mit Glycerin erfolgt theilweise Reduktion zu Nitroso
säure. — Dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise einbasische Salze. Die S
äufserst beständig und werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt (Das Baryum
nicht von Schwefelsäure, wohl aber von Sulfaten zerlegt). Die Salze explodiren
hitzen zum Theil heftig. — Dilitursäure ist an der intensiv gelben Farbe kenn
der sie sich in verdünnter Kalilauge löst. Sie giebt mit Ammoniaksalzen einen
mit $AgNO_3$ einen citronengelben Niederschlag und mit $FeSO_4$ eine aus weifsen N
stehende Fällung.

$NH_4.C_4H_2N_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wa
tallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Krystallen und Blättchen. — $Na.C_4H_2N_3O_5$
— $K.C_4H_2N_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich aus verdünnteren Lö
Würfeln ab. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. — $K_2.C_4HN_3O$
durch Fällen einer Lösung von Nitrobarbitursäure in Kali mit Alkohol erhalten (Sc
— Gelbe Nadeln, unlöslich in Alkohol und concentrirter Kalilauge. Geht beim Lösen
zum Theil in das Salz $K.C_4H_2N_3O_5$ über. Verpufft beim Uebergiefsen mit Vitriolöl.
lässt beim Glühen Kaliumcyanat und Kohle. — $Ca(C_4H_2N_3O_5)_2 + 4H_2O$. — $C_4H_2N_3O$
H_2O. Wird beim Vermischen einer heifsen Dilitursäurelösung mit $BaCl_2$ in gyps
Zwillingskrystallen erhalten. — $Fe(C_4H_2N_3O_5)_2 + 8H_2O$. Weifse Nadeln; sehr schwer
Wasser, wird von verd. Schwefelsäure nicht zersetzt; — $Fe(C_4H_2N_3O_5)_3 + 9H_2O$. Kle
gelbe Warzen. Explodirt oberhalb 120°. — $Cu(C_4H_2N_3O_5)_2 + 6H_2O$. Blassgrünlicher Nie
aus feinen Nadeln bestehend. — $Ag.C_4H_2N_3O_5 + H_2O$. Nadeln oder Prismen, weni
in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; — $Ag_3.C_4N_3O_5$. Fällt beim Versetzen
tursäure mit überschüssigem Silberacetat als citronengelber, aus Nadeln bestehender
schlag aus.

Nitrosobarbitursäure (Violursäure) $C_4H_3N_3O_4 + H_2O = CO(NH)_2.C_2H$
Bildung. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Salpetersäure (sp
1,2) auf Hydurilsäure. I $C_8H_6N_4O_6 + KNO_2 + 2HNO_3 = C_4H_2N_3O_4.K + C_4H_2N_2O_4($
$+ 2NO + 2H_2O$; — II. $C_8H_6N_4O_6 + HNO_3 = C_4H_3N_3O_4 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ (
A. 127, 200). — Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Barbitursäure mit
nitrit. $C_4H_4N_2O_3 + KNO_2 = C_4H_2N_3O_4.K + H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 140). — D
Säure wird durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. — Gl
Rhombenoktaëder. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich
kohol. Giebt beim Erwärmen mit Chlorkalk Chlorpikrin. Beim Eintragen von
eine concentrirte Violursäurelösung entweichen Dämpfe von salpetriger Säure,
scheidet sich Dibrombarbitursäure ab. — Wird von Salpetersäure zu Nitrobarbi
oxydirt. — Wird von H_2S oder HJ zu Uramil reducirt. Mit Ammoniumsulfit
thionursaures Ammoniak. — Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge (spec. Gew.
auf 100° in CO_2, NH_3 und Nitrosomalonsäure (BAEYER, *A.* 131, 292). — Einb
Säure; zerlegt Acetate. Die Salze sind meist schön gefärbt. — $NH_4.C_4H_2N_3O_4$.
blaue Prismen. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Blaue Prismen oder Blätter. Löst sich in heifsem Wa
leichter als in kaltem, mit veilchenblauer Farbe. Trägt man das Salz in heifse conc. S
ein, so krystallisirt ein farbloses Salz $2(C_4H_3N_3O_4.KCl) + HCl + 6H_2O$ in Prismen.
löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. — $Mg\bar{A}_2 + 6H_2O$. Purpurrothe K
— $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rothe quadratische Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. —
$4H_2O$. Kleine rothe Krystalle.

Nitrosonitrobarbitursäure (Violantin) $C_8H_6N_6O_9 + 4H_2O = C_4H_3N_3O_4.C_4$
$+ 4H_2O$. *Bildung.* Durch Vermischen der heifsen concentrirten Lösungen von
und Nitrobarbitursäure; durch Erwärmen von Hydurilsäure mit schwacher Salpet
(BAEYER, *A.* 127, 223). — Gelblichweifses, körnig-krystallinisches Pulver. Zersetzt sic
Umkrystallisiren aus Wasser in seine Bestandtheile, lässt sich aber unzersetzt aus
oder Alkohol (von 50%) umkrystallisiren. Unlöslich in Aether. Zersetzt sich be
Färbt sich mit Ammoniak blau. Giebt mit Magnesiumacetat einen blauen, krystallin
Niederschlag (Violantinmagnesium?); Kupfervitriol erzeugt einen Niederschlag von
barbitursaurem Kupfer, während mit Kupferacetat ein amorpher, olivengrüner
schlag (Violantinkupfer) ausfällt. Durch Salze zerfällt das Violantin meist in sei
standtheile; mit Kaliumacetat z. B. entsteht eine Fällung von saurem dilitur
Kalium, während sich später violursaures Kalium ausscheidet.

Amidobarbitursäure (Uramil, Murexan) $C_4H_5N_3O_3 = CO(N_2H_2).C_2H(N$
Bildung. Beim Behandeln von Nitroso- oder Nitrobarbitursäure mit HJ (BAEY
127, 223); beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak: $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H$
$+ C_4H_2N_2O_4 + HCl$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 310). Beim Kochen von thionurs

niak mit Salzsäure. $C_4H_4N_3SO_6.NH_4 + HCl + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + NH_4Cl +$ (LIEBIG, WÖHLER). — *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von thionursaurem iak mit HCl zum Kochen. — Seidenglänzende Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; beim Kochen mit conc. elsäure und Wasser entsteht Uramilsäure. Wird von conc. Salpetersäure zu Alloxan . Löst sich unzersetzt in verdünnter kalter Kalilauge; beim Kochen damit ent- NH_3. — Bei längerem Kochen mit Ammoniak, bei Luftzutritt, geht Uramil in d über; rascher erfolgt diese Oxydation beim Kochen mit Quecksilberoxyd und niak. — Verbindet sich mit Kaliumcyanat zu pseudoharnsaurem Kalium.

ramilsäure $C_8H_9N_5O_7$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Uramil mit Schwefel- und Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). — *Darstellung.* Man versetzt eine kalte Lösung von thionursaurem Ammoniak mit wenig Schwefelsäure und verdampft bei ge- Wärme. Bei zu viel Schwefelsäure wird keine Uramilsäure erhalten, bei zu wenig Schwefel- scheidet sich zunächst saures thionursaures Ammoniak ab. — Feine Nadeln oder vier- Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Reagirt schwach Geht beim Kochen mit conc. Salpetersäure in Nitrobarbitursäure über. Die niakalische Lösung der Säure giebt mit Kalk- und Barytsalzen dicke, weifse Nieder- , die in viel Wasser verschwinden. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammo- zes einen voluminösen, weifsen Niederschlag $C_8H_5N_5O_7.Ag_4$ (?).

ionursäure (Sulfaminbarbitursäure) $C_4H_5N_3SO_6 = CO(NH)_2.C_2H(NH.SO_3H)O_2$ $CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle C(NH_2)SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrosobarbitursäure mmoniumsulfit (BAEYER, *A.* 127, 210). $C_4H_3N_3O_4 + 2SO_2 + 2H_2O = C_4H_5N_3SO_6 +$. — Beim Versetzen von Alloxan mit Ammoniumsulfit. $C_4H_2N_2O_4 + SO_2 + NH_3$ SO_6 (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 268). — *Darstellung* des Ammoniaksalzes. Man ver- mmoniumsulfit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, giebt Alloxanlösung hinzu, erhitzt n zum Kochen und erhält ½ Stunde lang im Sieden (L. W.). — Die freie Säure, aus Bleisalze mit H_2S erhalten, bildet eine undeutlich-krystallinische Masse, die stark reagirt. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Uramil und Schwefelsäure. Das niaksalz reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. — Zweibasische Säure.

$(NH_4)_2.C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$. Vierseitige Tafeln und Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem , sehr leicht in heifsem. Das trockne Salz zerfällt bei 200° in Ammoniumsulfat und nin. — $Ca.C_4H_3N_3SO_6$. Feine, kurze Prismen. — Das Ammoniaksalz giebt mit $BaCl_2$ elatinösen, in HCl löslichen, Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und undurch- wird. — Das Zinksalz bildet citronengelbe, sehr schwer lösliche Warzen. — $Pb.C_4H_3N_3SO_6$. — Wird aus der heifsen Auflösung des Ammoniaksalzes durch Bleizucker als gelatinöser schlag gefällt, der beim Erkalten in feine Nadeln übergeht.

Xanthinin $C_4H_3N_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von thionursaurem Ammoniak freiem Feuer bis zur Verkohlung. $C_4H_3N_3SO_6(NH_4)_2 = C_4H_3N_3O_2 + (NH_4)_2SO_4$ (., *A.* 132, 298); beim Erhitzen von Pseudoharnsäure mit Vitriolöl auf 150°. $C_5H_6N_4O_4 =$ $O_2 + CO_2 + NH_3$ (GRIMAUX, *Bl.* 31, 536). — Weifses Pulver, so gut wie unlöslich tem Wasser, löslich in 4000 Thln. kochenden Wassers (F.). Wird beim Kochen mit r Salpetersäure nicht angegriffen und nicht gelöst. Löst sich leicht in verdünnten en und wird daraus durch CO_2 gefällt. Leicht und unzersetzt löslich in warmem öl. Bildet mit Schwefelsäure eine blättrige Verbindung, welche durch Wasser total wird. Bildet mit den Erden gelbe, unlösliche Verbindungen. — Die Lösung in hem Ammoniak fluorescirt blau wie Chininlösung (charakteristische Reaktion) AUX).

$H_3N_3O_2.Ag_2O$. Wird beim Fällen der ammoniakalischen Xanthininlösung mit $AgNO_3$ als flockiger Niederschlag erhalten, der sich nicht in Wasser oder NH_3 löst.

Dibarbitursäure $C_8H_6N_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Barbitur- und Glycerin auf 150° entsteht dibarbitursaures Ammoniak. $2C_4H_4N_2O_3 = C_8H_6N_4O_5 +$ BAEYER, *A.* 130, 145). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Verkohlt beim en ohne zu schmelzen. Zweibasische Säure; die sauren Salze sind meist amorph Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Alkohol gefällt. Säure geht beim Behandeln mit Bromwasser bald in Dibromdibarbitursäure über.

$H_4.C_8H_5N_4O_5$. Mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, löslich in NH_3 und durch Essigsäure fällbar. — $Na_2.C_8H_4N_4O_5 + 2H_2O$. $K.C_8H_5N_4O_5 + xH_2O$. Gelati- Niederschlag; nach dem Trocknen amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

Dibromdibarbitursäure $C_8H_4Br_2N_4O_5 + H_2O$. *Bildung.* Dibarbitursäure lt sich beim Behandeln mit Wasser und Brom in kurzer Zeit in die Verbindung $Br_2N_4O_5.HBr$ um, welche an heifses Wasser oder Alkohol die Bromwasserstoffsäure

abgiebt (BAEYER). — Farblose, glänzende Prismen. Zersetzt sich beim Abdamp Wasser. Wird von HJ zu Dibarbitursäure reducirt.

$C_8H_4Br_2N_4O_5$.HBr. Gelbe Prismen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Entsteht an Uebergiefsen von Dibarbitursäure mit conc. Bromwasserstoffsäure.

6. **Malobiursäure** (Malonylbiuret) $C_5H_5N_3O_4 = N_3(CO)_2.(C_3H_2O_2)H_3$. Bi Beim Erhitzen von Barbitursäure mit überschüssigem Harnstoff auf 150—170°. C_4H_4 $CH_4N_2O = C_5H_4N_3O_4.(NH_4)$ (BAEYER, *A.* 135, 312); beim Kochen von Cyanuron mit Salzsäure: $C_6H_6N_4O_4 = C_5H_5N_3O_4 + CNH$ (NENCKI, *B.* 5, 888). — Wird a Salzen als körniger Niederschlag gefällt, kann aber durch anhaltendes Reinigen lisirt (in Nadeln) erhalten werden (N.). Geht beim Erhitzen mit Salpetersäure in barbitursäure über. — Mit Brom und Wasser entsteht Dibrombarbitursäure. Einl Säure.

$K.C_5H_4N_3O_4 + H_2O$. Lange Nadeln. Löslich in 6 Thln. heifsem Wasser, schwer in kalt

7. **Cyanuromalsäure** $C_6H_6N_4O_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Barbitursäur in Kalilauge. $C_4H_4N_2O_3.(CN)_2 + H_2O = C_4H_6N_4O_4$ (NENCKI, *B.* 5, 887). — Mikrosk Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Sehr unbeständig: zersetzt sich schon an de rasch durch Kochen mit Salzsäure, in Blausäure und Malobiursäure. — $K.C_6H$ Nadeln.

Harnstoffderivate der Bernsteinsäure. 1. **Succinylharnstoff** C_5H_6N $CO\langle{NH.CO.CH_2 \atop NH.CO.CH_2}$. Die Aether dieser Verbindung $CO(N_2HR).C_4H_4O_2$ entstehen direkte Vereinigung von Isocyansäureäthern mit Succinimid. $CO.NCH_3 + C_4H_4O_2$. $CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$ (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 204; *Ж.* 7, 241).

Methyläther $C_6H_8N_2O_3 = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$. Isocyansäuremethyläther ve sich äufserst heftig mit Succinimid. — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 147 Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verbindet sich (bei 100 Ammoniak.

Aethyläther $C_7H_{10}N_2O_3 = CO(N_2H.C_2H_5).C_4H_4O_2$. *Bildung.* Bei 1—2stün Erhitzen von Succinimid mit Isocyansäureäthyläther. — Krystallisirt aus Alkol kleinen, irisirenden Blättchen, die zu dünnen Rhomben anwachsen. Schmelzp. 94 Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf 150—160° in S imid und Isocyansäureäthyläther. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säuren in A succinursäure über.

2. **Succinursäure** (Succincarbaminsäure) $C_5H_8N_2O_4 = NH_2.CO.NH(C_4H_4O_3$ *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Bernsteinsäureanhydri 120—130° (PIKE, *B.* 6, 1104). — Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmilzt bei ra Erhitzen bei 203—205°; bei längerem Erhitzen auf 195° tritt Schmelzung und totale setzung ein. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich lösl heifsem Wasser und in Eisessig. In jedem Verhältniss und unzersetzt löslich in Vit Das Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich.

Methylsuccinursäureamid $C_6H_{11}N_3O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).C_4H_4O_2.NH_2$ (?). Bi*dung.* Aus Methylsuccinylharnstoff $CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$ und alkoholischem Ammo bei 100° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 210). — Blättchen. Schmelzp.: 205—207°. Sehr sc löslich in kochendem Alkohol.

Aethylsuccinursäure $C_7H_{12}N_2O_4 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2(OH)$. *Bildung* mehrstündigem Stehen einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Aethylsuccinylharn mit 1/3 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) (MENSCHUTKIN Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5—167°. Zerfällt bei 180—200° in Su imid, Wasser und Isocyansäureäthyläther. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Wa — $Ag.C_7H_{11}N_2O_4$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen oder Nadeln

Amid $C_7H_{13}N_3O_3 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2.NH_2$ (?). *Bildung.* Aus Ae succinylharnstoff und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN). — Na (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

3. **Succinyldiharnstoff** $C_6H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim hitzen von (2 Mol.) Harnstoff mit (etwas mehr als 1 Mol.) Succinylchlorid auf 60- (CONRAD, *J. pr.* [2] 9, 301). — Farbloses Pulver. Fast unlöslich in Alkohol und Ae sehr schwer löslich in heifsem Wasser. Löslich in kalter, conc. Kalilauge; zerfällt Kochen damit in CO_2, NH_3 und Bernsteinsäure.

4. **Amidosuccinursäure** $C_5H_9N_3O_4 = NH_2.CO.CH_2\langle{NH.CO.NH_2 \atop CO_2H}$. *Darstellung.* verdunstet eine Lösung von Asparagin und Kaliumcyanat zum Syrup, löst denselbe

enig Wasser und übersättigt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) (GUARESCHI, *B.* 10, 1747). - Prismen; fast unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 5,4 Thle. chmilzt unter Zersetzung bei 137—138°, dabei in Amidomalylureïd übergehend. Beim ochen mit Salzsäure entsteht Malylureïdsäure.

5. **Malylureïd** $C_5H_7N_3O_3 = NH_2.CO.CH_2.CH<{NH.CO \atop CO.NH}>$. *Bildung.* Durch 12stündiges Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Asparagin auf 125° (GRIMAUX, *A. ch.* 11, 400); beim Schmelzen von Amidosuccinursäure (GUARESCHI, *B.* 10, 1748). - Spitze homboëder (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 230—235°. Unlöslich in Alkool und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Thln. Wasser bei 100°. erfallt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3 und Malylureïdsäure.

6. **Malylureïdsäure** $C_5H_6N_2O_4 = CO_2H.CH_2.CH<{NH.CO \atop CO.NH}>$. *Bildung.* Beim Kochen on Malylureïd (GRIMAUX) oder Amidosuccinursäure (GUARESCHI) mit Salzsäure. Beim rhitzen von (2 Thln.) Asparaginsäure mit (1 Thl.) Harnstoff auf 125—130° (GUARESCHI, 1876, 752). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 215—220°. Fast unlöslich in lkohol, löslich in 4 Thln. Wasser von 100°. — Beim Erhitzen mit Brom und Wasser ntstehen die Verbindungen: $C_8H_4Br_6N_4O_6$, $C_8H_4Br_4N_4O_5$, $C_8H_6Br_2N_4O_5$, $C_4H_3BrN_2O_4$, $C_4H_4Br_2N_2O_4$ (GRIMAUX). — $Ba(C_5H_5N_2O_4)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver (GRIMAUX). Hält $4H_2O$ (GUARESCHI).

7. **Hexabrommalolakturil** $C_8H_4Br_6N_4O_6$. *Darstellung.* Man erhitzt 24 Stunden lang Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Wasser und 4 Thln. Brom auf 100° (GRIMAUX).

Glänzende Blättchen (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser, löslich in 35 Thln. siedenden Wassers. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen. Alkalien bewirken sofort Zerlegung n Bromoform, HBr, Oxalsäure u. s. w.

8. **Verbindung** $C_8H_4Br_4N_4O_5$. *Bildung.* Entsteht neben Hexabrommalolakturil, beim Erhitzen von Malylureïdsäure mit Wasser und Brom; entsteht auch bei längerem Erhitzen der Hexabromverbindung mit Bromwasserstoffsäure auf 100°. - *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Malylureïdsäure mit 3 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Man filtrirt das gebildete Hexabrommalolakturil ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand wird in viel kochendem Wasser gelöst. — Pulver. Zersetzt sich in hoher Temperatur ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hexabrommalolakturil über. Löslich in 400 Thln. siedenden Wassers. Giebt beim Behandeln mit Kali weder Bromoform noch Oxalsäure. Barytwasser erzeugt bei gelindem Erwärmen ein violettes Salz.

9. **Verbindung** $C_8H_6Br_2N_4O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei 24stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Brom auf 100°. - Gelbe, kleine Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hexabrommalolakturil über. $C_8H_6Br_2N_4O_5 + 6Br + H_2O = C_8H_4Br_6N_4O_6 + 2HBr$.

10. **Verbindung** $C_4H_3BrN_2O_4$. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Der Röhreninhalt wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen kalten Wassers gewaschen und dann in dem 400fachen Gewicht siedenden Wassers gelöst. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Körper $C_8H_4Br_4N_4O_5$ ab und verdampft auf ... — Blättchen. Löslich in 20 Thln. siedenden Wassers; etwas löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 2.. ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hydrodibrommalonylharnstoff über.

11. **Hydrodibrommalonylharnstoff** $C_4H_4Br_2N_2O_4 = CO<{NH.CH(OH) \atop NH - CO -}>CBr_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 3 Tage lang 1 Thl. Malylureïdsäure mit 5 Thln. Brom auf 100°. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in 5 Thln. siedenden Wassers gelöst und die Lösung, nach dem Erkalten auf 70°, vom Hexabrommalolakturil abfiltrirt (GRIMAUX). - Hexagonale Tafeln. Löslich in 19 Thln. kaltem Wasser und in 4—5 Thln. kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 150°. Giebt bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser eine violette Verbindung, die beim Kochen rasch in einen weifsen Niederschlag übergeht. Beim vorsichtigen Erwärmen mit verdünntem Ammoniak tritt, unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption, eine intensiv purpurrothe Färbung ein. Die Lösung verhält sich wie eine Murexidlösung und hält vielleicht isoalloxansaures Salz.

Tartronylharnstoff (Dialursäure) $C_4H_4N_2O_4 = CO<{NH.CO \atop NH.CO}>CH(OH)$. *Bildung.*

Bei der Reduktion von Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ mit Zink und Salzsäure oder mit Scl wasserstoff bei Siedehitze (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 276); beim Behandeln von Allo mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 127, 12) oder von Dibrombarbitursäure C_4H_2B mit Schwefelwasserstoff (BAEYER, *A.* 130, 133). Wird zu einer, wenig Blausäu haltenden, Alloxanlösung conc. Potaschelösung gesetzt, so lange noch Aufbrausen so scheidet sich dialursaures Kalium ab. $2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = K.C_4H_3N_2O_4 + K.C_3H$ (oxalursaures Kalium) $+ CO_2$ (STRECKER, *A.* 113, 53). — *Darstellung.* Man stell SCHLIEPER, *A.* 55, 253) Alloxan dar, indem man 16 Thle. Harnsäure mit 32 Thln. starker Salzsäure übergiefst und allmählich 3 Thle. feingepulvertes Kaliumchlorat einträg Masse darf sich hierbei nicht zu sehr erwärmen, auch weder Chlor noch Kohlensäure entw Den erhaltenen Brei von Alloxan löst man in wenig lauwarmem Wasser und filtrirt Harnsäure ab. Andrerseits werden 16 Thle. Zinn in überschüssiger starker Salzsäure gel die noch heifse Flüssigkeit zur Alloxanlösung gegossen und dann noch so viel Salzsäu setzt, dass die Flüssigkeit für jede 500 g Harnsäure 4 Liter beträgt. Die ausgeschiedene säure wird nach 24 Stunden abfiltrirt (BAEYER).

Kurze, vierseitige Prismen. Die feuchte Säure oxydirt sich an der Luft ra Alloxantin. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Glyce 150° in Hydurilsäure, NH_3, CO_2 und Ameisensäure. — Einbasische Säure. Bildet 2 von Salzen: $MéC_4H_3N_2O_4$ und $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Mit Natrium und Baryum sind nu der zweiten Reihe bekannt. Bei Gegenwart von den entsprechenden Carbonaten das Ammonium- und Kaliumsalz $Mé_2C_7H_8N_4O_{10}$ in die Salze $MéC_4H_3N_2O_4$ über. I wandeln sich beim Lösen in kochendem Wasser sofort wieder in Salze $Mé_2.C_7H$ um (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 70). Die dialursauren Alkalien scheiden, schon Kälte, aus Silberlösung metallisches Silber ab.

$(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$. *Darstellung.* Eine durch Reduktion von Alloxantin mit H Siedehitze bereitete Dialursäurelösung wird mit Ammoniumcarbonat gesättigt. — Lange Wird bei 100° blutroth. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig löslich in kaltem namentlich bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat (LIEBIG, WÖHLER). — Bei wied Krystallisation aus heifsem Wasser, in Gegenwart von Ammoniumcarbonat, geht es in d $NH_4.C_4H_3N_2O_4$ über. Dieses bildet kleine Blättchen, löst sich schwer in kochendem V dabei sofort in $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ übergehend. — $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Glänzende Nadeln. löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2, NH tartronaminsaures Salz. $C_4H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_3H_5NO_4 + NH_3 + CO_2$. — Ein Salz $Na.C_4H$ konnte nicht erhalten werden. Bei 130° geht das Salz $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ in $Na_4.C_{14}H$ über; Letzteres wandelt sich beim Auflösen in Wasser sofort in $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um.

$K_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Entsteht beim Versetzen kochendheifser Lösungen beider Ammoni $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ und $NH_4.C_4H_3N_2O_4$ mit Kaliumacetat. — Kleine Nadeln; färbt sich Luft schwach rosa. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. In Gegenwart von viel K carbonat geht es in das Salz $K.C_4H_3N_2O_4$ über. Dieses Salz wird daher auch direl Alloxan mit Blausäure und K_2CO_3 erhalten. Es bildet einen körnigen Niederschlag. in kochendem Wasser gelöst, sofort in das Salz $K_2.C_7H_8N_4O_{10}$ über. — $Ba.C_7H_8N_4O_{10}$. tallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kochendem Wasser. — Ein Salz $Ba(C_4H_3$ existirt nicht.

Dialursaurer Harnstoff $C_4H_4N_2O_4.CH_4N_2O$. *Bildung.* Harnstoff und I säure verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur (MULDER, *B.* 6, 1010). — Kr Wenig löslich in kaltem Wasser.

Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6 + H_2O$ und $+ 2H_2O = CN.N(C_3H_2O_3).N_2(CO)(C_3H_2O$ *Bildung.* Saures hydurilsaures Ammoniak entsteht bei der Einwirkung von Sa säure (spec. Gew. = 1,25) auf Harnsäure, neben Alloxan (SCHLIEPER, *A.* 56, 11), scheinlich durch sekundäre Zersetzung von zunächst gebildetem Alloxan. Bei anhalt Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird n eine ansehnliche Menge dieses Salzes gebildet (FINCK, *A.* 132, 303). Beim Erhitze krystallwasserhaltigem Alloxan oder Alloxantin im Rohr auf 170° entstehen Hyduri Oxalsäure, Ammoniak, CO_2 und Kohlenoxyd (MURDOCH, DÖBNER, *B.* 9, 1102). 6C,H (Alloxan)$+ 10H_2O = C_8H_8N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 8NH_3 + 4CO + 10CO_2$. — $2(C_8H_4N_4O$ + $= C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 4NH_3 + 2CO + 4CO_2$. Saures hydurilsaures Ammoniak steht, neben CO_2 und Ameisensäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glyceri 150°. $5C_4H_4N_2O_4 = 2(NH_4.C_8H_5N_4O_6) + 3CO_2 + CH_2O_2$ (BAEYER, *A.* 127, 14); — bei hitzen von Harnsäure mit Schwefelsäure auf 110—130°, neben CO_2 und Glycin (SCHU FILEHNE, *B.* 1, 150); Dibrombarbitursäure wird von wenig HJ zu Hydurilsäure re (BAEYER, *A.* 130, 133). — *Darstellung.* Man erhitzt krystallwasserhaltiges Alloxanti 170° (MURDOCH, DOEBNER). Zur Reinigung kann man die Säure an Ammoniak binde aus dem neutralen Ammoniaksalz durch $CuSO_4$ das Kupfersalz fällen und dieses in

: eintragen. Die ausgeschiedene Hydurilsäure wird mit verd. Salzsäure gewaschen t, *A.* 127, 15).
rstallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, vierseitigen Säulen mit $2H_2O$. Wird aus c. heifsen, wässrigen Lösung durch HCl als Krystallpulver mit $1H_2O$ gefällt. hwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Wird von nden Substanzen nicht angegriffen. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht ıydurilsäure. Brom erzeugt Alloxan und Dibrombarbitursäure. Rauchende Salpeter- efert Alloxan, mit schwächerer Säure entstehen Nitro-, Nitrosobarbitursäure und n. — Eisenchlorid und Silberoxyd oxydiren zu Oxyhydurilsäure, welche mit lorid eine blutrothe Färbung giebt (BAEYER). — Sehr beständig gegen Alkalien. ke zweibasische Säure. Zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung saurer ate; mit Acetaten entstehen meist saure Hydurilate. Bildet sehr leicht Doppel- Die Salze geben mit Eisenchlorid eine charakteristische dunkelgrüne Färbung. durch Erhitzen, sowie durch überschüssige Alkalien oder starke Säuren, ver- et. — Eigenthümlich ist auch, dass Hydurilsäure aus alkalischen Lösungen durch kreideweifses, amorphes Pulver gefällt wird, das beim Uebergiefsen mit heifsem oder mit heifser Salzsäure krystallinisch wird.

lze: BAEYER, *A.* 127, 18. — $NH_4.C_8H_5N_4O_6$. Wird aus der Lösung des neutralen Salzes ssigsäure in kleinen oktaëdrischen Krystallen gefällt. Ziemlich löslich in kochendem ınd daraus sich in Körnern und Krusten abscheidend; — $(NH_4)_2.C_8H_4N_4O_6$. Krystallisirt ellem Erkalten mit $1H_2O$ in Nadeln und beim Stehen in monoklinen, grofsen Krystallen O. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Ammoniak. — Starke Säuren (HCl ent- lem (sauren) Ammoniaksalze das Ammoniak nur theilweise. — $Na_2.C_8H_4N_4O_6 + 4H_2O$. 'rismen; — ein saures Salz existirt nicht (?). — $Ca(C_8H_5N_4O_6)_2 + 8H_2O$. Kleine glänzende unlöslich in Wasser. — $Ca.C_8H_4N_4O_6 + 3H_2O$. Wird aus Hydurilsäure und Calcium- s amorpher Niederschlag gefällt, der beim Stehen krystallinisch wird. — $Ba.C_8H_4N_4O_6$ + - $Zn(C_8H_5N_4O_6)_2$. Nadeln; — $Zn.C_8H_4N_4O_6 + 2H_2O$. — $Cu(C_8H_5N_4O_6)_2 + 4H_2O$. lbe Nadeln oder Prismen. Wird beim Erhitzen, unter Abgabe allen Wassers, roth; - $N_4O_6 + 4H_2O$. Fällt aus kalten, verdünnten Lösungen als rother, krystallinischer Nieder- ıs. In warmen, concentrirten Lösungen erfolgt ein Niederschlag von dunkelbraunrothem, iem Salz. — Das Silbersalz ist wenig beständig: beim Kochen mit Wasser scheidet es ıs.

hlorhydurilsäure $C_8H_4Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kalium- in einen Brei von Hydurilsäure und starker Salzsäure (BAEYER, *A.* 127, 26). - sehr schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. Löst sich in Vitriolöl und raus durch Zusatz von Wasser in kleinen, rhombischen Krystallen mit $2H_2O$ Sehr beständig gegen Säuren, wird aber von Alkalien leicht zersetzt, unter Bildung ɔrmetall. — $K_2.C_8H_2Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in heifsem Wasser.

soxalylharnstoff (Alloxan) $C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ und $+ 4H_2O = CO\langle {NH \atop NH} \rangle C_2O_2$.

g. Bei der Oxydation von Harnsäure mit Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* , Chlor, Jod (BRUGNATELLI) oder Brom (HARDY, *A. ch.* [4] 2, 372). $C_5H_4N_4O_3 + O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Salpetersäure ew. = 1,42) mit 8—10 Thln. Wasser von 60—70° und trägt in diese warme Säure h Harnsäure ein. Man wartet mit jedem neuen Zusatz, bis die eingetragene Harnsäure gelöst hat. Die mit Harnsäure gesättigte Salpetersäure wird zum Kochen erhitzt und Zum Filtrat setzt man nach und nach eine concentrirte, mit dem gleichen Volumen lzsäure versetzte Zinnchlorürlösung, so lange noch Alloxantin gefällt wird. Farbt sich sigkeit auf Zusatz von $SnCl_2$ gelb, so ist der Fällungspunkt überschritten. Das gefällte in wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen (sind die Filtrate trübe, so setzt man schwasser etwas Salzsäure zu) und auf Ziegelsteinen getrocknet. Man ruhrt es dann mit emisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50 und 1 Thl. Salpetersäure (spec. 1,42) zum Brei an und lässt diesen so lange stehen, bis er sich leicht und völlig in löst. Der Brei von Alloxan wird auf Ziegelsteinen vollständig ausgetrocknet, hierauf Schale im Wasserbade erhitzt, bis alle Salpetersäure entweicht, und schliefslich aus t wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. — Bei Anwendung von Harnsäure aus Guano zuerst erhaltene Alloxan braun, kann aber durch Thierkohle völlig entfärbt werden *A.* 147, 367).

rstallisirt beim Abkühlen einer heifsen, wässrigen Lösung mit $4H_2O$ in grofsen len des rhombischen (LIEBIG, WÖHLER), des triklinen Systems (LANG, GRAILICH, , 308). Aus heifsen Lösungen scheidet es sich in monoklinen Prismen mit $1H_2O$ ıs völlig reine Alloxan hält sich unverändert; ist ihm etwas Salpetersäure beige- so zerfällt es unter Bildung von Alloxantin. Leicht löslich in Wasser; die wässrige

Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth und giebt ihr einen unange Geruch. — Wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure zu CO_2 und Parabansäure Beim Erwärmen mit PbO_2 und Wasser entstehen CO_2 und Harnstoff. — Zerfällt l in CO_2, NH_3, CO, Oxalsäure und Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6$. Wird bei 260° ziegelr geht dann, mit Basen in Berührung, in Isoalloxansäure über. — Zerfällt bei li Kochen mit Wasser in CO_2, Parabansäure und Alloxantin (LIEBIG, WÖHLER, *A.* : — Reduktionsmittel (H_2S, $SnCl_2$, Natriumamalgam) führen das Alloxan zun Alloxantin, dann in Dialursäure über. — Sättigt man Alloxanlösung mit SO_2 un dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht thionursaures Ammoniak. verbindet sich direkt mit Alkalidisulfiten. — Beim Kochen von Alloxan mit s dünnter Schwefelsäure wird viel saures hydurilsaures Ammoniak gebildet; bei Anv einer etwas stärkeren Säure scheidet sich Alloxantin aus, während Dialursäur bleibt. — Zerfällt beim Kochen mit festen Alkalien in Mesoxalsäure und H $C_4H_2N_2O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CO(NH_2)_2$. — Beim Erwärmen mit Ammoniak Mykomelinsäure (?). Ueberschüssiges Kalk- oder Barytwasser erzeugen Niederschl Alloxansäuresalzen. Beim Kochen mit überschüssigem Bleizucker tritt Fällung v mesoxalat ein, während Harnstoff gelöst bleibt. — Alloxan giebt mit Eisenoxyd eine tief indigblaue Färbung. — Alloxanlösung, mit Blausäure und K_2CO_3 verse fällt in CO_2, dialursaures und oxalursaures Kalium. Beim Vermischen von Allo Blausäure und Ammoniak werden CO_2, Dialursäure und Oxaluramid gebildet. - Erhitzen von Alloxan mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° entstehen Alloxantin, N Oxalsäure (HLASIWETZ, *A.* 103, 210). — Verhalten von Alloxan gegen Nikotin, Anilin: SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 392.

Verbindungen des Alloxans. $C_4H_2N_2O_4.HgO + 7H_2O$. Weifses Pulver. Wi Lösen von HgO in Alloxan oder durch Fällen von Alloxan mit Quecksilbernitratlösung Hält bei 100° $2H_2O$ zurück und färbt sich dabei gelb (DESSAIGNES, *J.* 1859, 364). $C_4N_2O_4$. Niederschlag (MULDER, *B.* 6, 1014).

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: WUTH, *A.* 108, 41: vrgl. GREGORY, *J* 280. — $C_4H_2N_2O_4.(NH_4.HSO_3) + H_2O$. — $C_4H_2N_2O_4.NaHSO_3 + 1^1/_2H_2O$. Grofse l Verliert das Krystallwasser bei 100°. Leicht löslich in Wasser. — $C_4H_2N_2O_4.KHSO_3$ Grofse Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Methylalloxan $C_5H_4N_2O_4 = C_4H(CH_3)N_2O_4$. *Bildung.* Bei der Oxydat Methylharnsäure mit Salpetersäure oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (Hı 1092). — Geht mit Alkalien in Berührung sofort in Methylalloxansäure über. W Kochen mit Salpetersäure zu Methylparabansäure oxydirt.

Alloxansäure. $C_4H_4N_2O_5 = NH_2.CO.NH.C_3O_3(OH)$. *Bildung.* Beim V von Alloxan mit Kalk- oder Barytwasser wird alloxansaures Calcium, resp. Baryu (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 292). — *Darstellung.* Man zerlegt das Baryumsalz mit genügenden Menge verd. Schwefelsäure, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, f allen Baryt genau aus und verdunstet bei 30—40° (SCHLIEPER, *A.* 55, 263); oder man das Bleisalz in Alkohol und zerlegt es mit H_2S (STAEDELER, *A.* 97, 122) (siehe Cal — Strahlig-krystallinische Masse. Zersetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in löslich in 5—6 Thln. Alkohol, schwerer löslich in Aether. Eine alkoholische Lö Alloxansäure kann ohne Zersetzung gekocht werden, beim Kochen der wässrigen tritt aber Zersetzung ein in Allantursäure, Leukotursäure, CO_2 und Hydantoï Erwärmen mit HJ wird Hydantoïn gebildet. — Wird beim Erwärmen mit säure zu Parabansäure oxydirt. — H_2S ist ohne Einwirkung. — Alloxansaurer B fällt, beim Kochen mit Wasser, in mesoxalsauren Baryt und Harnstoff. Beim desselben mit Kaliumnitrit und Essigsäure wird Oxalsäure gebildet. — Star basische Säure; löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffentwickelung.

Salze: SCHLIEPER. — $NH_4.C_4H_3N_2O_5$ Monokline Krystalle. Löslich in 3—4 Thl unlöslich in Alkohol; — das neutrale Salz ist sehr unbeständig und geht leicht in das saure S — $K.C_4H_3N_2O_5$. Körnig-krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser schwerer in Alkohol; — $K_2.C_4H_2N_2O_5 + 3H_2O$. Glasglänzende, eingliedrige Krystalle löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Mg.C_4H_2N_2O_5 + 5H_2O$. Rinden, ziemlich Alkohol. — $Ca(C_4H_3N_2O_5)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus dem sauren Ammoniaksalz u — Krystalle; löslich in 20 Thln. Wasser und in Alkohol. Nach STÄDELER (*A.* 97, 120) man dieses Salz sehr leicht, wenn man die salpetersaure Mutterlauge von der Darste Alloxans mit Wasser verdünnt und dann mit viel überschüssiger Kreide versetzt. Aus dem schlage zieht man das Salz durch kochendes Wasser aus. Es verliert über Schwefelsäure l $Ca.C_4H_2N_2O_5 + 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $Sr.C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. Nadeln (LIEBIG, W — $Ba(C_4H_3N_2O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallrinden. Reagirt sauer. In Wasser viel löslicher neutrale Salz; — $Ba.C_4H_2N_2O_4 + 4H_2O$. *Darstellung.* 2 Vol. einer kaltgesättigten, v

lloxanlösung werden mit 3 Vol. einer kaltgesättigten Lösung von $BaCl_2$ auf 60—70° erwärmt d dann Kalilauge hinzugesetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht (S.). — Krystallilver oder, bei langsamer Bildung, glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, hr leicht in Säuren und Alloxan. Hält bei 120° noch $\frac{1}{2}H_2O$ zurück (LIEBIG, WÖHLER). — s Alloxan und überschüssigem Baryt entsteht ein kleisteriger Niederschlag, der aufser alloxanurem, auch bereits mesoxalsaures Baryum beigemengt enthält. — $Zn.C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. — a.$C_4H_2N_2O_5.ZnO + 8H_2O$. — $Hg.C_4H_2N_2O_5 + 3H_2O$. — $Pb(C_4H_3N_2O_5)_2 + 2H_2O$. Warzen. ird durch Alkohol in freie Alloxansäure und das Salz: $2Pb(C_4H_3N_2O_5).Pb(C_4H_3N_2O_5)_2$ — H_2O zerlegt. Aus diesem Salz nimmt Wasser das saure Salz auf und hinterlasst als unlöses Pulver: $Pb.C_4H_2N_2O_5 + H_2O$; — $2Pb.C_4H_2N_2O_5.Pb(OH)_2$. — $Ni.C_4H_2N_2O_5 + 2H_2O$. — $C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. Blaue Warzen; löslich in 5—6 Thln. Wasser; — $Cu.C_4H_2N_2O_5.Cu(OH)_2$. — $C_4H_2N_2O_5$. Weifser Niederschlag (L., W.).

Methylalloxansäure $C_5H_6N_2O_5 = C_4H_3(CH_3)N_2O_5$. *Bildung*. Bei der Einwirkung n Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) auf Methylharnsäure entsteht Methylalloxan, das, t Basen in Berührung, in Methylalloxansäure übergeht. Neutralisirt man die salpeterure Lösung des Methylalloxans mit $CaCO_3$, giebt Alkohol und dann vorsichtig NH_3 zu, so fällt das Calciumsalz $Ca.C_5H_4N_2O_5$ (bei 100°) als gelatinöser Niederschlag s (HILL, *B.* 9, 1092). — Beim Kochen mit Wasser giebt das Calciumsalz Methylin aus.

Isoalloxansäure $C_4H_4N_2O_5$(?). *Bildung*. Alloxan wandelt sich bei 200° in ein gelrothes Pulver um, das sich in Wasser mit intensiv rother Farbe löst. Mit Alkalien in Behrung geht es in eine Säure $C_4H_4N_2O_5$ über, welche lauter gefärbte Salze bildet. Aus sen Salzen wird aber durch Mineralsäure nur die gewöhnliche, farblose Alloxansäure schieden (HARDY, *A. ch.* [4] 2, 372). — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_4H_3N_2O_5$ ist , in Alkohol unlöslich; — das Kaliumsalz ist blau; — das Silbersalz $Ag.C_4H_3N_2O_5$ dunkelroth; — das Doppelsalz $NH_4.Ag.C_4H_2N_2O_5$ ist blau. — Stellt man Alloxan dar durch tragen von Brom in mit (40—50 Thln.) Wasser angerührte Harnsäure und verdampft Lösung im Wasserbade, so scheidet sich ebenfalls rothes Alloxan ab (MAGNIER, *Bl.* 57). Versetzt man die Lösung mit Barytwasser, so fällt ein violetter, wenig beständiger derschlag $C_4H_2N_2O_5Ba$ aus. — Beim Erhitzen von (1 g) Alloxantin oder Hydrobromylharnstoff mit 100 g Wasser und 2 ccm Ammoniak auf 70° entsteht eine purpurne Lösung, welche mit Baryt denselben violetten Niederschlag liefert, wie das Einngsprodukt aus Brom und Harnsäure (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 418). BAEYER LIN, Handb. Suppl. 866) hält die Isoalloxansäure für mit Murexid verunreinigte ansäure.

Alluransäure $C_5H_4N_4O_4$ oder $C_5H_6N_4O_5$ (?). *Bildung*. Beim Verdunsten einer gleicher Gewichtstheile Alloxan und Harnstoff im Exsiccator (MULDER, *B.* 6, 1012). $N_2O_4 + CH_4N_2O = C_5H_6N_4O_5$. — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemcht in heifsem. Die Auflösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Wird von rauchender säure zu Parabansäure oxydirt. Mit HJ entsteht Hydantoïnsäure. H_2S ist ohne . — Schwache einbasische Säure. — $Ag.C_5H_5N_4O_5 + H_2O$. Krystalle.

Alloxantin $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O$. *Bildung*. Bei der Reduktion von Alloxan S in der Kälte, oder mit Zinnchlorür. $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$; — m Kochen von Alloxan mit verd. Schwefelsäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 262); freiwilligen Zersetzung von salpetersäurehaltigem Alloxan (GREGORY, *A.* 87, 126). Oxydation der Dialursäure an der Luft. — Beim Erhitzen eines Gemenges von ff, Malonsäure und $POCl_3$ (GRIMAUX, *J.* 1878, 361). Durch direkte Vereinigung oxan und Dialursäure. $C_4H_2N_2O_4 + C_4H_4N_2O_4 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$. — *Dar-*. Durch Behandeln von Alloxan mit Zinnchlorür (s. S. 767). — Kleine, schiefe, che Säulen. Das aus dialursaurem Ammoniak mit Salzsäure abgeschiedene Alloxantin e abweichende Krystallform besitzen (L., W., *A.* 26, 280). Sehr schwer löslich in Wasser. Indifferent, reagirt aber sauer. Giebt mit Barytwasser einen charaktem, veilchenblauen Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen auf 170° in Hydurilsäure, O, CO_2 und Oxalsäure. — Wird von Oxydationsmitteln in Alloxan, von Reduktein (Natriumamalgam, $SnCl_2$) in Dialursäure übergeführt. Alloxantin scheidet erlösung sofort Silber aus. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° äure, NH_3, CO und CO_2 (HLASIWETZ, *A.* 103, 210). — Beim Erhitzen mit conc. säure auf 120° entstehen Barbitursäure und Parabansäure. Beim Kochen mit dünnter Schwefelsäure wird saures hydurilsaures Ammoniak gebildet. Beim mit Salzsäure entsteht Allantursäure. — Ammoniakgas, über erhitztes Alloxantin erzeugt Murexid. (Alloxantin röthet sich an der Luft durch Anziehung von NH_3.) rige Alloxantinlösung, anhaltend mit Ammoniak gekocht, scheidet Uramil ab.

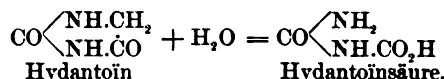
Verdunstet man Alloxantin wiederholt mit Ammoniak, an der Luft, so geht es schliefslich völlig in oxalursaures Ammoniak über. Beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak entstehen Uramil und Alloxan. $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3$ (Uramil) $+ C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) + HCl.

Alloxantinharnstoff $4CO(NH_2)_2.C_8H_4N_4O_7 + 4H_2O$. Kleine, platte Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699). — Alloxantin verbindet sich nicht mit Harnstoff (MULDER, *B.* 6, 1011).

Tetramethylalloxantin (Amalinsäure) s. Caffeïn.

Allitursäure $C_6H_6N_4O_4$. *Bildung.* Bei raschem Einkochen einer Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure (SCHLIEPER, *A.* 56, 20). Dem Rohprodukt ist unverändertes Alloxantin beigemengt, welches man durch Salpetersäure auszieht. — Gelbliches Krystallpulver, löslich in 15—20 Thln. kochendem Wasser. Unverändert löslich in conc. Schwefelsäure. Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich in Kalilauge unter Ammoniakentwickelung. — Kann als ein Condensationsprodukt aus Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ und Hydantoïn $C_3H_4N_2O_2$ betrachtet werden. $C_3H_4N_2O_3 + C_3H_4N_2O_2 = C_6H_6N_4O_4 + H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 165).

Harnstoffderivate mit Säureresten. Die Harnstoffderivate mit mehrwerthigen Säureradikalen nehmen fast sämmtlich, bei der Einwirkung von Alkalien, die Elemente des Wassers auf und gehen in Harnstoffderivate mit einem Säurerest über:



Dergleichen „Ureïdsäuren" sind im Vorhergehenden bei den entsprechenden substituirten Harnstoffen abgehandelt worden.

Taurocarbaminsäure — s. S. 736.

Carbamidsulfonessigsäure $C_3H_6N_2SO_5 = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Uebergiefsen von je 5 g Thiohydantoïn mit 50 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) und allmähliches Eintragen von 4,2 g Kaliumchlorat (ANDREASCH, *B.* 13, 1423). — $K.C_3H_5N_2SO_5$. Monokline Tafeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 4,3 Thln. Wasser bei 100° und in 58,6 Thln. bei 22°. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Sulfoessigsäure über.

Allophansäure $C_2H_4N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2H$. Die freie Allophansäure ist nicht existenzfähig. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in CO_2 und Harnstoff. Ihre Ester entstehen leicht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in ein- oder mehrwerthige Alkohole, und zwar treten bei deren Bildung stets 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. Alkohol in Verbindung. — Das erste Produkt der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole ist ein Carbaminsäureester: $CO.NH + C_2H_5(OH) = NH_2.OC_2.C_2H_5$. Die Carbaminsäureester nehmen aber sehr leicht Cyansäure auf und gehen in Allophanester über. $NH_2.CO.OC_2H_5 + HNCO = NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$. Umgekehrt verbinden sich die Allophanester mit Alkohol bei 160° wieder zu Carbaminsäureester: $NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5 + C_2H_5(OH) = 2NH_2.CO_2C_2H_5$ (HOFMANN, *B.* 4, 268). — Die Allophanester sind fest, sublimiren zum Theil unzersetzt, zerlegen sich aber bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure (resp. Cyansäure). In Wasser sind sie wenig löslich. Von Alkalien werden sie verseift und liefern Allophansäuresalze. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie in Alkohole und Allophansäureamid (Biuret).

Allophansaure Salze: LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 291. Man erhält die Salze am besten aus dem Baryumsalz. Sie zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in CO_2, Carbonat und Harnstoff. — $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2$. *Darstellung.* Man lässt den Aethylester mit krystallisirtem Barythydrat und Wasser einige Tage in der Kälte stehen. — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen glatt in NH_3, CO_2 und Cyanat. $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2 = Ba(CNO)_2 + 2NH_3 + 2CO_2$. Reagirt alkalisch. Wird selbst durch CO_2, obgleich langsam, zersetzt. Giebt mit Silbernitrat keine Fällung. Mit Bleiacetat entsteht nach einiger Zeit eine Fällung von Bleicarbonat. — Das Kaliumsalz erhält man durch Auflösen des Aethylesters in alkoholischem Kali. Es krystallisirt in Blättchen. — Das Calciumsalz krystallisirt und ist schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_3H_6N_2O_3 = CH_3.C_2H_3N_2O_3$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (RICHARDSON, *A.* 23, 138).

Aethylester $C_4H_8N_2O_3 = C_2H_5.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Neben Urethan beim Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 20, 396); beim Erhitzen von Chlorameisensäureester mit Harnstoff: $ClCO_2C_2H_5 + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$

VILM, WISCHIN, A. 147, 155). — Beim Erhitzen von Oxalester mit Harnstoff 5°: $2CO(NH_2)_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + C_2O_2(NH_2)_2 + C_2H_5(OH)$ WETZ, GRABOWSKY, A. 134, 116). Beim Kochen von Kaliumcyanat mit Alkohol hloressigester (SAYTZEW, A. 135, 230) oder mit Chlorameisenester (WILM, A. 311), $2ClCO_2C_2H_5 + 2KCNO + 3C_2H_6O = 2KCl + C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + ...$ $_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Aethylsulfid. $2C_2H_5O.CO.S.S.CO.OC_2H_5 + 2NH_3 = 2C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O$ + S (DEBUS, A. 82, 255). — *Darstellung.* Man löst 50 g Kaliumcyanat in 300 ccm von 65° GAY-LUSSAC, giebt verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und kocht lang am Kühler (AMATO, J. 1873, 749).

eine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem; wenig löslich in kaltem Aether (Unterschied und Trennung des Allophanesters vom minsäureester). Schmelzp.: 190–191° (AMATO). Sublimirt zum Theil unzersetzt. t bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure. — Geht beim Erhitzen mit l auf 160° in Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ über. Beim Erhitzen mit alkoholischem niak entsteht Biuret und beim Erhitzen mit Anilin Diphenylbiuret; Aethylamin der nicht ein (HOFMANN, B. 4, 265). Verhalten gegen Aldehydammoniak: H. , B. 11, 834.

opylester $C_5H_{10}N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_3H_7$. Blättchen. Schmelzp.: 150–160°. löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und besonders in Alkohol (CAHOURS, ., 834).

oamylester $C_7H_{14}N_2O_3 = C_5H_{11}.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan- n Isoamylalkohol (SCHLIEPER, A. 59, 23); beim Kochen von 1 Thl. Harnstoff mit . Isoamylalkohol am Kühler (daneben entsteht Carbaminsäureisoamylester) (HOF- B. 4, 267). Schuppen. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in kaltem Wasser, · in kochendem. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

ykolester $C_4H_8N_2O_4 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_4.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan- n kalt gehaltenen Glykol. $C_2H_6O_2 + 2CNOH = C_4H_8N_2O_4$ (BAEYER, A. 114, 159). ter (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim n in CO_2, NH_3, Cyanursäure und Glykol (?). Wird von Baryt oder alkoholischem CO_2, Harnstoff und Glykol zerlegt; es gelingt nicht die Zersetzung bei der Bildung lophansäure aufzuhalten.

ycerinester $C_5H_{10}N_2O_5 = C_2H_3N_2O_3.C_3H_5(OH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von äure in Glycerin. $C_3H_5(OH)_3 + 2CNOH = C_5H_{10}N_2O_5$ (BAEYER, A. 114, 157). stallwarzen. Schmelzp.: 160°. Reichlich löslich in Wasser, ziemlich leicht in l. Verhält sich gegen Baryt und alkoholische Kalilösung wie die Glykolverbindung.

lykolylallophansäure $C_4H_6N_2O_5 = CO_2H.NH.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Die säure $C_6H_{10}N_2O_5 = CO_2H.NH.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$ dieser Säure entsteht, neben ansäureester, bei längerem Kochen von gleichen Theilen Kaliumcyanat und Chlor- ter mit dem 9–10fachen Volumen Alkohol (von 90%). $2KCNO + Cl.CH_2.CO_2C_2H_5 + ...$ = $KCl + K.C_6H_9N_2O_5$ (SAYTZEW, A. 135, 229). Das abgeschiedene Chlor- wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und von allen alkoholischen Flüssigkeiten neun Zehntel abdestillirt, zum Rückstande giebt man genügend Aether und erhält h 2 Schichten; in der oberen ist etwas Allophansäureester enthalten. Die untere giefst man in Wasser, filtrirt vom ungelösten Allophanester ab und versetzt das unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Aethylglykolansäure bindet man an Bleioxyd, krystallisirt das Bleisalz wiederholt aus Wasser d zerlegt es mit H_2S. — Kleine, schiefe, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol oder Aether. Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure. Zersetzt sich Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in l, CO_2, NH_3 und Glykolsäure.

$(C_6H_9N_2O_5)_2$... Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in l. — $Pb.A_2$. Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Wasser.

llophansäureamid (Biuret) $C_2H_5N_3O_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.CO.NH_2 + H_2O$ ng. Beim Erhitzen von Harnstoff auf 150–170°. $2CO(NH_2)_2 = C_2H_5N_3O_2 + NH_3$ EMANN, A. 68, 234); beim Erhitzen von Allophansäureester mit Ammoniak auf HOFMANN, B. 4, 264; HUPPERT, DOGIEL, B. 4, 175). Beim Einleiten von Cyan- m geschmolzenen Harnstoff. $CO(NH_2)_2 + CNOH = C_2H_5N_3O_2$ (FINCKH, A. 124. Beim Erwärmen von Amidodicyansäure mit verdünnter Schwefelsäure $C_2H_3N_3O$) $= C_2H_5N_3O_2$ (BAUMANN, B. 8, 709). Bei der Einwirkung von NH_3 auf Tri- etylharnstoff. $CO.N_2H_2(CO.CBr_3)_2 + NH_3 = C_2H_5N_3O_2 + CHBr_3$ (BAEYER, A. 130, *Darstellung.* Man erhitzt Harnstoff auf 150–170° und zieht da r das

Biuret aus. Die mit in Lösung gegangene Cyanursäure fällt man mit Bleiessig aus, entb Filtrat mit H_2S und dampft ein. Das Biuret wird wiederholt aus Wasser, zuletzt aus verd Ammoniak, umkrystallisirt. — Die Ausbeute an Biuret steigt, wenn man bei 150° so lan auf Harnstoff einwirken lässt, bis die Masse teigig geworden ist (HUPPERT, DOGIEL, 693). — Nach WEITH (*B.* 10, 1743) entsteht viel Biuret, wenn man Harnstoff mit F 100° erwärmt.

Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. 1 Thl. Biuret löst 80,25 Thln. Wasser bei 0°; in 64,93 Thln. bei 15°; in 2,22 Thln. bei 106° (HOF Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in langen Blättchen. Zerfällt beim Erhitzen i und Cyanursäure. $3C_2N_3H_5O_2 = 2C_3H_3N_3O_3 + 3NH_3$. — Wird beim Kochen mi in CO_2, NH_3 und Harnstoff zerlegt (FINCKH). — Verbindet sich bei 120° mit Sa gas; wird aber bei 160—170° über Biuret HCl geleitet, so entstehen NH_3, Cyan Harnstoff, CO_2 und Guanidin (FINCKH). I. $2C_2H_5N_3O_2 = NH_3 + C_3N_3H_3O_3 + CO$ II. $C_2H_5N_3O_2 = CO_2 + CH_5N_3$. — Versetzt man eine Biuretlösung mit einigen Kupfersulfat und dann mit überschüssigem Aetznatron, so tritt eine charakteri zwiebelrothe Färbung ein, die bei viel Kupfersalz tief violett wird (Biuretreal Beziehungen des Biurets zu Dicyandiamidin und Diguanid — s. S. 714.

Verbindungen des Biurets. $Ag_2.C_2H_3N_3O_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lös (1 Mol.) Biuret und (2 Mol.) $AgNO_3$ mit Natronlauge (BONNÉ, GOLDENBERG, *B.* 7, 2 Weifser Niederschlag; zersetzt sich äufserst rasch am Lichte. Hinterlässt beim Erhitzen silber. Leicht löslich in Salpetersäure und NH_3. — $2C_2H_5N_3O_2.HCl$. *Bildung.* Beim leiten von Salzsäuregas über Biuret bei 120° (FINCKH). — Giebt an Wasser alle Salzsä

Hydroxylbiuret $N(OH)(CO.NH_2)_2$ (?) — s. S. 746.

Triäthylbiuret $C_8H_{17}N_3O_2 = N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Ein von Cyanuräther mit Baryt. $(CONC_2H_5)_3 + H_2O = C_8H_{17}N_3O_2 + CO_2$ (LIMPRICHT, H *A.* 109, 104; NENCKI, *B.* 9, 1011). — Dickes Oel. Schwer löslich in Wasser, le Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Isocyansäureäther und D harnstoff. $N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2 = CO.NC_2H_5 + CO(NH.C_2H_5)_2$.

Trigensäure (Aethylidenbiuret) $C_4H_7N_3O_2 = NH\langle{CO.NH \atop CO.NH}\rangle CH.CH_3$. *Bil* Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Aldehyd. $3CNOH + C_2H_4O = C_4H$ $+ CO_2$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 296). — Man lässt das Produkt stehen, bis di wicklung von CO_2 aufhört, dann wird es mit mäfsig starker Salzsäure ausgekoc Kleine Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. I schwach sauer. Entwickelt bei der trocknen Destillation Chinolin und dann Cya — $Ag.C_4H_6N_3O_2$. Pulvriger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

Amylidenbiuret $C_7H_{13}N_3O_2 = C_2H_3N_3O.(CH.C_4H_9)$. *Bildung.* Aus Isovaleral und Cyansäure (BAEYER, *A.* 114, 164).

Aethenylbiuret $C_4H_5N_3O_2 = NH\langle{CO.N \atop CO.NH}\rangle C.CH_3 =$ Acetoguanamid (S. 40

Propenbiuret $C_5H_7N_3O_2 = C_2H_3N_3O_2.C_3H_4$ (?). *Bildung.* Aus Akroleïn und säure (MELMS, *B.* 3, 759). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das salz ist ein amorpher Niederschlag.

Carbonyldibiuret $C_5H_8N_6O_5 = (C_2H_4N_3O_2)_2.CO$. *Bildung.* Aus Biuret un $CO.Cl_2$ bei 60° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 47). — Krystallinisches Pulver, sehr wenig l in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht und unzersetzt lösli Alkalien und conc. Säuren. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, NH_3, Harnstoff, Cyanu und Ammelid. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen CO_2, NH_3, Cyanursäure Harnstoff. Beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 140° entstehen Cyanursäure und Salz $C_5H_8N_6O_5 + COCl_2 = 2C_3N_3H_3O_3 + 2HCl$. — $C_5H_8N_6O_5.3HgO$. *Bildung.* Beim l einer heifsen und verdünnten Lösung von Carbonyldibiuret mit $Hg(NO_3)_2$. — Volum Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren.

Thioharnstoff (Sulfoharnstoff) $CH_4N_2S = CS(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei stündigem Schmelzen von Rhodanammonium. $NH_4.CNS = CS(NH_2)_2$ (REYNOLDS, *A.* 224). — Beim Behandeln von Persulfocyansäure mit Jodphosphor und Wasser oder Zinn und Salzsäure. $C_2H_2N_2S_3 + H_2 = CH_4N_2S + CS_2$ (GLUTZ, *A.* 154, 39). — Beim leiten von trocknem Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung von Cyanamid (MANN, *B.* 6, 1375) oder vollständiger bei eintägigem Stehen einer conc. wässrigen C amidlösung mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium. $CN.NH_2 + H_2S = CSN$ (BAUMANN, *B.* 8, 26). — *Darstellung.* Man schmilzt (rohes) Rhodanammonium in emailli Eisenschalen, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum auftritt, und eine lebhafte Entwicklung

) und CS_2 erfolgt. Dann kühlt man rasch ab (durch allmähliches Eingießen von asser) und behandelt die erstarrte Masse mit kaltem, starkem Alkohol, welcher unverthodanammonium aufnimmt. Den rückständigen Thioharnstoff krystallisirt man aus 'asser um (CLAUS, *A.* 179, 113).

e, rhombische Krystalle. Ist dem Thioharnstoff viel Rhodanammonium beige- › krystallisirt er in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: AUS, *A.* 179, 141); 167° (BLANKENHORN. *J. pr.* [2] 16, 364). Geschmolzener und rstarrter Thioharnstoff zeigt den constanten Schmelzpunkt: 149° (PRÄTORIUS, 21, 141). Spec. Gew. = 1,406 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,450 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1 Thl. löst sich in etwa 11 Thln. kalten Wassers (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 13). öslich in kaltem, starkem Alkohol und in Aether. — Geht beim Erhitzen mit m Rohr auf 140° wieder in Rhodanammonium über. Dieselbe Reaktion erfolgt m Uebergießen von Thioharnstoff mit einer alkoholischen Lösung von Salpetrig-AUS, *A.* 179, 129). (Charakteristische Reaktion auf Thioharnstoff). Thioharnstoff Eisenchlorid keine Färbung, sofort aber nach dem Behandeln mit Salpetrigäther. icher Harnstoff wird in alkoholischer Lösung von salpetriger Säure nicht ange- — Bei mehrstündigem Erhitzen für sich auf 160—170° wird Thioharnstoff in nmonium zurück verwandelt (VOLHARD). Bei längerem Erhitzen auf 170—180° ltung in Rhodanguanidin und thiokohlensaures Ammoniak ein. $5CS(NH_2)_2 =$ $2HSN + (NH_4)_2.CS_3$. — Beim Erhitzen mit Kali im Rohr auf 100° entstehen I_3, H_2S und Rhodankalium. — Thioharnstoff wird leicht entschwefelt. Mit kalischer Silberlösung entsteht sofort ein Niederschlag von Ag_2S und die Lösung nstoff. $CS(NH_2)_2 + Ag_2O = CO(NH_2)_2 + Ag_2S$. Quecksilberoxyd, in eine kalte, Lösung von Thioharnstoff eingetragen, erzeugt Cyanamid. $CS(NH_2)_2 = CN.NH_2 +$ enso wirken Bleioxyd u. s. w. (vrgl. MULDER, SMIT, *B.* 7, 1634). Findet das feln in höherer Temperatur (im Wasserbade) statt, so wird statt des Cyanamids mere Dicyandiamid erhalten (HOFMANN, *B.* 2, 605). — Thioharnstoff verbindet (1 Mol.) Säuren, einigen Metalloxyden, mit Salzen u. s. w. Er bildet ausnehmend lditionsprodukte. Der Wasserstoff der Amidgruppen kann in derselben Weise kohol- oder Säureradikale vertreten werden, wie im gewöhnlichen Harnstoff. — hyden vereinigt sich der Thioharnstoff unter Wasseraustritt. — Verhalten gegen malgam: BERNTHSEN, *A.* 192, 55.

bindungen mit Säuren $CH_4N_2S.HNO_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgeässrige Lösung von Thioharnstoff mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). lle (REYNOLDS). — $CH_4N_2S.HCl$. Kann nicht direkt aus Thioharnstoff und Salzsäure werden (REYNOLDS; CLAUS). Man erhält die Verbindung nur, wenn man das Zinnpelsalz (erhalten durch Versetzen einer Lösung von Thioharnstoff mit Salzsäure und it H_2S zerlegt. — Undeutliche Blättchen (GLUTZ). — $CH_4N_2S.HJ$. Tafelförmige GLUTZ).

rid oder Chlorthioharnstoff $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$ oder CH_3ClN_2S. *Bildung.* Beim von Chlor in eine conc. alkoholische Lösung von Thioharnstoff (CLAUS, *A.* 179, Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unter Zersetzung und ng von Schwefel. Unlöslich in Aether.

nid oder Bromthioharnstoff $(CH_4N_2S)_2.Br_2$ oder CH_3BrN_2S. *Bildung.* Beim ln von (1 Mol.) Brom in eine conc. alkoholische Lösung von (1 Mol.) Thioharn-AUS). — Krystalle, von der gleichen Löslichkeit wie die Chlorverbindung. Wird iumamalgam wieder in Thioharnstoff umgewandelt. Wasser bewirkt sofortige in Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid (oder Dicyandiamid?). $(CH_4N_2S)_2Br_2 =$ $+ CNNH_2 + S + 2HBr$.

bindungen mit Metalloxyden (REYNOLDS). — $2CH_4N_2S.3HgO + 3H_2O$. ung. Durch Fällen einer etwas verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit fast neutralem rnitrat. — Krystallinisch. Verliert Thioharnstoff beim Waschen mit Wasser. — $2CH_4N_2S.$ H_2O. *Darstellung.* Aus Thioharnstoff und $AgNO_3$, in Gegenwart von etwas freier ure. — Nadeln. Sehr unbeständig.

bindungen mit Salzen: REYNOLDS; MALY, *B.* 9, 172; CLAUS, *B.* 9, 226. — $ZnCl_2$. Prismen; ziemlich leicht löslich in warmem Wasser (M.). — $2CH_4N_2S.CdSO_4$. cke Prismen (M.). — $2CH_4N_2S.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; äußerst schwer Wasser, unlöslich in Alkohol; — $4CH_4N_2S.HgCl_2$. Leicht lösliche Krystalle (CLAUS). $S.HgJ_2$ (M.). — $CH_4N_2S.Hg(CNS)_2$. Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in säure und Dicyanamid. $CH_4N_2S.Hg(CN)_2 = HgS + 2HCN + CN.NH_2$ (NENCKI, *B.* 6, $2CH_4N_2S.PbCl_2$. Nadeln (CLAUS, *A.* 179, 132); — $CH_4N_2S.Pb(CNS)_2$ (CLAUS). — SO_4. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beständig (PRA-*J. pr.* [2] 21, 146). — $2CH_4N_2S.SnCl_2$ (M.). — $2 CH_4N_2S).PtCl_4.HCl$. *Darstellung.* Aus

Thioharnstoff und neutraler Platinchloridlösung. — Voluminöser, rother, krystallinischer schlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich leicht im feuchten Zusta — $(CH_4N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Wurde zufällig erhalten. — Weingelbe Prismen; leicht lö Wasser und Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 143). — $2CH_4N_2S.CuSO_4$. Farblose oder Prismen (PRÄTORIUS). — $2CH_4N_2S.AgCl$. Nadeln, löslich in Salzsäure; — 6 $Ag_2.C_2O_4$ (CLAUS). — $2CH_4N_2S.AuCl$. Monokline Krystalle (R.).

Thioharnstoff und organische Verbindungen. **Thioharnstoff und I jodid** $CH_4N_2S.CH_3J = JC(NH_2)_2.SCH_3$ (?). *Bildung.* Thioharnstoff und Jodmet binden sich bei längerem Stehen in der Kälte leicht und vollständig (BER KLINGER, *B.* 11, 493). — Prismen. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Was Alkohol. Giebt mit Silberoxyd AgJ und einen stark basischen Körper $[CH_4N_2S.CH_3($ Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte ein und scheidet eine flockige Substanz beim Erhitzen HgJ_2 und Methylsulfid ausgiebt. Gleichzeitig entsteht Cyanami Dicyandiamid. — $(CH_4N_2S.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Krystalle.

Thioharnstoff und Aethylbromid $CH_4N_2S.C_2H_5Br$. *Bildung.* Aus Thioh Bromäthyl und Alkohol bei 100° (CLAUS, *A.* 179, 145). — Hexagonale Täfelchen wickelt schon bei 100° schwefelhaltige Produkte.

Thioharnstoff und Aethyljodid $CH_4N_2S.C_2H_5J$ (CLAUS, *B.* 8, 41; BER KLINGER). Undeutliche Krystalle. Aeufserst unbeständig. Giebt mit Ag_2O eine basischen Körper. Quecksilberoxyd erzeugt eine Verbindung von Jodquecksil Schwefeläthyl und daneben Cyanamid. — $(CH_4N_2S.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rh Tafeln.

$2CH_4N_2S.C_2H_5J$. Nadeln. Viel beständiger als die Verbindung $CH_4N_2S.C_2H_5J$ sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiren. Zersetzt sich nur langsam beim mit Wasser, aber sofort durch kochende Kalilauge, unter Abgabe übelriechender S körper (CLAUS, *B.* 8, 41).

Thioharnstoff und Benzylchlorid — s. Benzylalkohol.

Thioharnstoff und Acetylchlorid $CH_4N_2S.C_2H_3OCl$. *Bildung.* Wird a Componenten bei 40° gebildet (CLAUS, *B.* 8, 42). — Krystalle. Löst sich unzer kaltem Alkohol; beim Kochen damit tritt Zerlegung ein, ohne dass Acetylthioh gebildet wird.

Chloressigsäure verbindet sich direkt mit Thioharnstoff zu salzsaurem hydantoïn (s. d.).;

Trichloressigsäure und Thioharnstoff: CLAUS, *B.* 9, 228.

Oxalester und Thioharnstoff $C_8H_{18}N_4S_2O_4 = 2(CH_4N_2S).C_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bi* Beide Körper verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort (NENCKI, 780). — Monokline Krystalle. Wird durch kochendes Wasser rasch in die Compo zerlegt. Ammoniak fällt Oxamid aus. Schmilzt, unter Zerfallen in seine Bestand bei 150°.

Alkylderivate des Thioharnstoffes. **Methylthioharnstoff** C_2H_6 $NH_2.CS.NH(CH_3)$. Das Jodwasserstoffsalz $C_2H_6N_2S.HJ$ bildet grofse Blätter leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter 100° und giebt mit Silbe einen Niederschlag von AgJ und der Silberverbindung des Methylthioharnstoffes Silberoxyd entstehen AgJ und Methylcyanamid (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11 Isomer mit dem Additionsprodukt von CH_3J an Thioharnstoff.

Aethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Aethy und alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 1, 27). — Nadeln. Ziemlich lösl Wasser. Schmelzp.: 106° (HOFMANN, *B.* 2, 602). Wird in wässriger oder alkoho Lösung durch PbO und HgO leicht entschwefelt; es bilden sich Triäthylm $[CN.NH(C_2H_5)]_3$ und Schwefelmetalle (HOFMANN, *B.* 2, 602).

Diäthylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CS(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethy und Aethylamin; beim Erhitzen des Aethylthiocarbaminsäuresalzes $NH.C_2H_5.CS_2.N(C_2$ mit Alkohol im Rohr auf 110—120°. $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 = CS(NH.C_2H_5)_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 26). — Krystalle. Schmelzp.: 77°. Zerfällt bei der Destillatio P_2O_5 in Aethylamin und Aethylsenföl. — Jod wirkt auf eine heifse alkoholische L des Thioharnstoffes ein und scheidet Schwefel ab, erzeugt aber kein Aethylsenföl (RII Ж. 10, 191). — Geht beim Behandeln mit HgO in Diäthylharnstoff $CO(NH.C_2H_5)_2$ Erfolgt die Einwirkung von HgO in Gegenwart von Aethylamin, so entsteht Tri guanidin (HOFMANN, *B.* 2, 601).

Methyläthylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = NH(CH_3).CS.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Methylamin und Aethylsenföl (HOFMANN, *B.* 1, 27). — Krystallinisch. Schmelzp.:

Butylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = NH(C_4H_9).CS.NH_2$.

1) Mit normalem Butyl. Krystalle. Schmelzp.: 79° (HOFMANN, *B.* 7, 51

2) **Mit Isobutyl.** Krystalle. Schmelzp.: 93,5° (HOFMANN, *B.* 7, 511).

3) **Mit sekundärem Butyl.** Krystalle. Schmelzp.: 133° (HOFMANN, *B.* 7, 513).

4) **Mit tertiärem Butyl.** Große, glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 55° (RUDNEW, *Ж.* 11, 179).

Dibutylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = CS[NH.C(CH_3)_3]_2$. *Bildung.* Aus Trimethylcarbinamin und Butylharnstoff (mit tertiärem Butyl); beim Erhitzen des Salzes $H(C_4H_9).CS_2N(C_4H_9)H_3$ (aus Trimethylcarbinamin und CS_2) mit Alkohol (RUDNEW, *Ж.* 11, 180). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 162°.

Isoamylthioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = NH(C_5H_{11})CS.NH_2$. Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1874, 798).

Oktylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = NH(C_8H_{17})CS.NH_2$. **Mit sekundärem Oktyl** (aus Ricinusöl-Oktylalkohol). — Blättchen. Schmelzp.: 112,5°. In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Allylthioharnstoff (Thiosinamin) $C_4H_8N_2S = NH(C_3H_5)CS.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Allylsenföl mit wässrigem Ammoniak (DUMAS, PELOUZE, *A.* 10, 326). — Monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 599; BERTHELOT, LUCA, *J.* 1855, 656); rhombische Krystalle (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 586; MÜLLER, *A.* 52, 9). Schmelzp.: 74°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren, Salzen, Haloïden, Cyan, Jodäthyl u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit HgO oder mit PbO, in H_2S und Allylcyanamid (Sinamin). — $C_4H_8N_2S.2HCl$ (?). Trocknes Thiosinamin absorbirt fast 2 Mol. Salzsäuregas (WILL, *A.* 52, 11). — $C_4H_8N_2S.2HgCl_2$. Käsiger Niederschlag, löslich in Essigsäure (WILL). — $(C_4H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag (WILL). — $C_4H_8N_2S.AgNO_3$. Weißer Niederschlag, scheidet beim Kochen mit Wasser Ag_2S ab (LOEWIG, WEIDMANN, *Berz. Jahresb.* 21, 360).

Bromid $C_4H_8N_2S.Br_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, *Z.* 1867, 42). — Gelbliche, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Wasser und Alkohol. Tauscht mit AgCl nur ein Atom Brom gegen Chlor aus; durch Ag_2O werden aber beide Bromatome entzogen. — $(C_4H_8N_2S.Br_2)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen, orangeglänzenden Schuppen bestehend.

Oxybromid $C_4H_8N_2S.Br(OH)$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und feuchtem Silberoxyd (MALY, *Z.* 1867, 44). — Reagirt stark alkalisch. Giebt mit HCl das Chlorobromid.

Chlorobromid $C_4H_8N_2S.BrCl$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und feuchtem Chlorsilber (MALY). — Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. In Wasser äußerst leicht löslich. $(C_4H_8N_2S.BrCl)_2.PtCl_4$. Orangeglänzende Blättchen, kaum löslich in heißem Alkohol. $C_4H_8N_2S.BrCl.AuBr_3$. Dunkelpurpurrother, krystallinischer Niederschlag. Wird beim Vermischen des Dibromids mit $AuCl_3$ erhalten.

Jodid $C_4H_8N_2S.J_2$. Fast farblose Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 90°. Löslich in Wasser und Alkohol (MALY, *Z.* 1869, 258).

Chlorojodid $C_4H_8N_2S.ClJ$. *Bildung.* Aus dem Jodür und AgCl (MALY). — Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanid $C_4H_8N_2S(CN)_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, *Z.* 1869, 259). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Oxalylthiosinamin.

Jodocyanürcyansilber $C_4H_8N_2S.JCN + AgCN$. *Bildung.* Aus dem Jodid und Cyansilber (MALY). — Weißgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Ammoniak.

Oxalylthiosinamin $C_6H_6N_2SO_2 = CS\begin{matrix}NH.CO\\N(C_3H_5).CO\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Cyanürs mit verdünnter Schwefelsäure. $C_4H_8N_2S(CN)_2 + 2H_2O + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + C_6H_6N_2SO_2$ (MALY, *Z.* 1869, 260). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 89—90°. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Oxalsäure und Thiosinamin. $C_6H_6N_2SO_2 + 2H_2O = C_2H_2O_4 + C_4H_8N_2S$. — Giebt beim Erwärmen mit Silberlösung zunächst Ag_2S und einen Niederschlag, bestehend aus der Silberverbindung von Allyloxalylharnstoff $C_6H_6N_2O_3$. Wendet man aber überschüssiges Silbernitrat an, so entstehen Ag_2S, Silberoxalat und Allylharnstoff $NH_2.CO.NH(C_3H_5)$.

Thiosinaminjodäthyl $C_4H_8N_2S.C_2H_5J$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Thiosinamin mit Jodäthyl (WELTZIEN, *A.* 94, 103; MALY, *Z.* 1869, 260). — Große Krystalle. Schmelzp.: 72° (M.). In jedem Verhältniss in Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das entsprechende Chlorid $C_4H_8N_2S.C_2H_5Cl$ ist ein Syrup, das Platindoppelsalz gelb, undeutlich krystallinisch, leicht löslich (W.).

Thiosinaminjodisoamyl $C_4H_8N_2S.C_5H_{11}J$. Grofse, zerfliefsliche Krystalle (M.).

Aethylallylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Aethylamin (HINTERBERGER, *A.* 83, 346). — Syrupartig. Zerfällt beim Erwärmen mit $Pb(OH)_2$ in H_2S und Aethylallylcyanamid. — $(C_6H_{12}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gr... hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorallylthioharnstoff $C_4H_7ClN_2S = NH(C_3H_4Cl).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Chlorallylsenföl $C_3H_4Cl.NCS$ und NH_3 (HENRY, *B.* 5, 188). — Krystalle. Schmelzp.: 90—...

Bromallylthioharnstoff $C_4H_7BrN_2S = NH(C_3H_4Br).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Bromallylsenföl und NH_3 (HENRY, *B.* 5, 188). — Schmelzp.: 110—111°.

Crotonylthioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = NH(C_4H_7)CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Crotonylsenföl und NH_3 (HOFMANN, *B.* 7, 516). — Krystalle. Schmelzp.: 85°.

Angelylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH(C_5H_9).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Angelylsenföl und NH_3 bei 100° (HOFMANN, *B.* 8, 106; 12, 991). — Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Aethylenthioharnstoff $C_3H_6N_2S = CS\langle{NH \atop NH}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Verbindung von Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff mit Wasser. $C_2H_4(NH_2)_2.CS_2 = CS(NH)_2.C_2H_4 + H_2S$; beim Schmelzen von Rhodanwasserstoffäthylendiamin $C_2H_4(NH_2)_2(CNSH)_2 = CSN_2H_2(C_2H_4) + NH_4.CNS$ (HOFMANN, *B.* 5, 242). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Schmeckt äufserst bitter. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $2C_3H_6N_2S.3HgCl_2$. — $2C_3H_6N_2S.PtCl_4$... Hellgelber, amorpher Niederschlag; — $(C_3H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schwerlösliche Nadeln.

Thioharnstoff und Aldehyde. **Aethylidenthioharnstoff** $C_3H_6N_2S = CS(NH)_2$ $(CH.CH_3)$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Thioharnstoff bei 100° (REYNOLDS, *Z.* 18... 325). — Körner. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Aldehyd, Thioharnstoff und etwas Rhodanammonium.

Diäthylidenthioharnstoffammoniak $C_5H_{11}N_3S = CS.N_2(C_2H_4)_2.NH_3$. *Bildung.* Beim Kochen ziemlich conc. wässriger Lösungen von Thioharnstoff und Aldehydammoniak. $CH_4N_2S + 2C_2H_4O.NH_3 = C_5H_{11}N_3S + NH_3 + 2H_2O$ (NENCKI, *B.* 7, 162). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schmeckt intensiv bitter. Wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Aldehyd, NH_3 und Thioharnstoff.

Oenanthodithioureïd $C_9H_{20}N_4S_2 = (NH_2.CS.NH)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff und Oenanthol mit einem Tropfen Salzsäure (SCHIFF, *B.* 11, 833). — Zerfällt mit Salzsäure in Salmiak und Oenanthylidensenföl $(N.CS)_2.C_7H_{14}$.

Säurederivate des Thioharnstoffes. **Acetylthioharnstoff** $C_3H_6N_2SO =$ $NH(C_2H_3O).CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NENCKI, *B.* 6, 599); beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und absolutem Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 147). — Prismen. Schmelzp.: 165° (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 905). Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, weniger in kaltem und in Aether. — Die wässrige Lösung giebt beim Erwärmen mit $HgCy_2$ einen Niederschlag von HgS und hält Acetylharnstoff. $CS.N_2H_3(C_2H_3O) + H_2O = H_2S + CO.N_2H_3(C_2H_3O)$ (NENCKI, LEPPERT). — $C_3H_6N_2SO.2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch, in Wasser schwer löslich. — $2C_3H_6N_2SO.CuSO_4$ (PRÄTORIUS).

Trocknes Ammoniak in eine Lösung von Rhodanacetyl $C_2H_3O(SCN)$ in absolutem Aether scheidet nach MIQUEL (*Bl.* 25, 104) ein Oel ab, das sich nicht in Aether und CS_2 löst, von Wasser aber rasch zersetzt wird. Es hat die Zusammensetzung des Acetylthioharnstoffes.

Glykolylthioharnstoff (Thiohydantoïn) $C_3H_4N_2SO = CS\langle{NH.CH_2 \atop NH.CO}$ (oder $=$ $NH:C\langle{S-CH_2 \atop NH.CO}$ LIEBERMANN, LANGE, *B.* 12, 1593). *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure. $CH_2Cl.CO_2H + CS(NH_2)_2$ $= CS.N_2H_2(C_2H_2O).HCl$ (VOLHARD, *A.* 166, 383; MALY, *A.* 168, 133). Beim Erhitzen von Chloracetamid mit Thioharnstoff. $NH_2.C_2H_2ClO + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2.C_2H_2O +$ NH_4Cl (MULDER, *B.* 8, 1264; MALY, *B.* 10, 1853). — Beim Verdunsten von Thioglykolsäure mit wässriger Cyanamidlösung. $CN.NH_2 + SH.CH_2.CO_2H = C_3H_4N_2SO + H_2O$ (ANDREASCH, *B.* 13, 1422). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemisch von Chloressigsäure und Thioharnstoff mit Alkohol (CLAESSON, *B.* 10, 1352). Das freie Thiohydantoïn wird aus der salzsauren Verbindung durch Zusatz von Alkalien abgeschieden.

Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in [A]lkohol und Aether. — Zersetzt sich gegen 200°. — Chlor, in mit Wasser angerührtes [Th]iohydantoïn eingeleitet, bewirkt totale Zerlegung und Bildung von Essigsäure, Harn[sto]ff, H_2SO_4 und HCl (CLAUS, *B.* 10, 825). Leitet man Chlor durch eine stark gekühlte [Lö]sung von Thiohydantoïn in sehr verdünnter Salzsäure, so werden krystallinische Flocken $H_4N_2SO_2 + H_2O = CS\langle^{NH.CH(OH)}_{NH.CO}$ gefällt. Dieselben sind unlöslich in Wasser, [A]lkohol und Aether, lösen sich aber in Alkalien unter Zersetzung (KRAMPS, *B.* 13, [7]8). — Brom erzeugt Dibromthiohydantoïn. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak [au]f 130° werden Glycinamid und Rhodanammonium gebildet. $CSN_2H_2(C_2H_2O) + 2NH_3 = NH_2.CH_2.CO.NH_2 + NH_4CNS$ (CLAUS). — Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Thio[gl]ykolsäure und Dicyandiamid. $CS.N_2H_2(C_2H_2O) + H_2O = CH_2(SH).CO_2H + CN.NH_2$ ([A]NDREASCH, *B.* 12, 1385). — Wird beim Kochen mit Wasser und PbO oder HgO nicht [en]tschwefelt. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Senfölessigsäure $CS.NCH_2.CO_2H$. — Beim Erhitzen mit Bromäthyl und Alkohol auf 140° entsteht Senfessigsäureester. $C_3H_4N_2SO + 2C_2H_5(OH) + C_2H_5Br = CS.NCH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2O + NH_4Br$ (CLAUS). — Liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl Carbamidosulfonessigsäure (S. 770). — Verbindet sich leicht mit Säuren und Salzen.

$C_3H_4N_2OS.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmilzt nicht [un]zersetzt (V.; M.). — $(C_3H_4N_2OS.HCl)_2.PtCl_4$. Spiefsige Blättchen (VOLHARD). — $C_3H_3N_2OS.Ag$ ([A]NDREASCH, *B.* 12, 972).

Dibromthiohydantoïn $C_3H_2Br_2N_2SO = CS\langle^{NH.CBr_2}_{NH.CO}$. *Bildung.* Beim Eintragen [vo]n Brom in eine salzsaure Lösung von Thiohydantoïn (MULDER, *B.* 8, 1263; KRAMPS, [B]. 13, 789). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether. [S]ehr unbeständig. Zersetzt sich bei 130—140°, ohne zu schmelzen.

Nitrosothiohydantoïn $C_3H_3N_3SO_2 = CS\langle^{NH}_{N(NO)}\rangle C_2H_2O$. *Bildung.* Beim Ein[le]iten von salpetriger Säure in mit Wasser übergossenes Thiohydantoïn (MALY, *B.* 12, [9]67). — Gelblichweifses, schweres Pulver. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, un[lös]lich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bildet [m]it Alkalien und alkalischen Erden rothe und gelbe (basenreichere) Additionsprodukte, [au]s denen bisher keine Nitrosohydantoïnsäure isolirt werden konnte. — Die Lösung [vo]n Nitrosothiohydantoïn in wenig Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkel[sc]hwarzbraun. — Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in Nitrosothioglykol[sä]ure und Cyanamid, resp. Dicyandiamid. — $C_3H_3N_3SO_2.Ba(OH)_2 + H_2O$. *Darstellung.* [D]urch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrosothiohydantoïn mit $BaCl_2$. — Gelbe [Bl]ätter, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt an Säuren und auch beim Kochen mit [W]asser einen Theil des Baryts ab und geht in eine baryumärmere rothe Verbindung über. — $H_2N_3SO_2.Ag + Ag_2O$. Dunkelbraunrother, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Thiohydantoïn und Harnstoff $C_4H_8N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CH_4N_2O.HCl$. *Bil[du]ng.* Durch Auflösen von Chloracetylharnstoff $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$ und Thioharnstoff [in] Alkohol bei 60—70° (KRAMPS, *B.* 13, 790). — Flockig. Unlöslich in Wasser und [A]lkohol. Zerfällt beim Auflösen in Wasser in Thiohydantoïn und Harnstoff.

Thiohydantoïn u. Dimethylharnstoff $C_6H_{12}N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CO(NH.CH_3)_2.HCl$. *Bildung.* Durch Auflösen von Thioharnstoff und Chloracetyldimethylharnstoff $NH(CH_3).CO.N(CH_3)(C_2H_2ClO)$ in Alkohol bei 70—80° (KRAMPS). — Krystalle. Wird [vo]n Wasser in salzsaures Thiohydantoïn und Dimethylharnstoff zerlegt.

Thiohydantoïnsäure $C_3H_6N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man [er]hitzt äquivalente Mengen chloressigsaures Natrium (in wässriger Lösung) und Thioharnstoff. $CH_2Cl.CO_2Na + CS(NH_2)_2 = NaCl + NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H$ (MALY, *A.* 189, 380). — Krystall[pu]lver. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. [R]eagirt neutral. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Die Verbindungen mit Basen [sin]d sehr unbeständig. Schon bei längerer Berührung mit kalter Natronlauge oder beim [Er]wärmen mit Soda oder Salzsäure geht die Thiohydantoïnsäure in Thiohydantoïn über. [U]mgekehrt entsteht, zuweilen beim Umkrystallisiren von Thiohydantoïn, etwas Thiohydantoïnsäure.

Thiosuccinursäure $C_5H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.C_4H_4O_2(OH)$. *Darstellung.* Durch [Er]hitzen von Thioharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° (PIKE, *B.* 6, 1105). — Gelb[lich]es Pulver, aus Krystallschüppchen bestehend. Schmelzp.: 210,5—211°. Unlöslich in [Al]kohol, Aether, CS_2; schwer löslich in Wasser und Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit [A]lkalien in Thioharnstoff und Bernsteinsäure.

Sulfouramidobarbitursäure $C_5H_6N_4SO_3 = NH_2.CS.NH.CH\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Beim Versetzen von Monobrombarbitursäure mit Thioharnstoff. $C_4H_3BrN_2O_3 + CH_4N_2S = C_5H_6N_4SO_3 + HBr$; aus Dialursäurechlorid und Thioharnstoff (MULDER, *B.* 12, 2309). — Sehr feine Nadeln. Unlöslich in warmem Wasser, sehr schwer löslich in kochender, starker Salzsäure, leicht löslich in Vitriolöl. Entwickelt bei 250° Schwefelwasserstoff. Beim Kochen mit Wasser und HgO wird kein Schwefelquecksilber gebildet.

Sulfopseudoharnsäure $C_5H_6N_4SO_3$ (identisch mit Sulfouramidobarbitursäure ?) *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Alloxan und Thioharnstoff mit alkoholischer schwefliger Säure im Rohr auf 100° (NENCKI, *B.* 4, 722). $C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2S - O = C_5H_6N_3SO_3$. — Das Produkt wird durch conc. Ammoniak vom Uramil befreit, dann in Natronlauge gelöst und mit NH_4Cl gefällt und endlich aus sehr conc. Bromwasserstoffsäure krystallisirt. — Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, löslich in HBr, sehr leicht in festen Alkalien. Lässt sich nicht entschwefeln. — Geht beim Erwärmen mit Natron in Sulfodialursäure über. — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 160° entsteht Urosulfinsäure.

Sulfodialursäure $C_4H_4N_2SO_3 + 1^1/_2H_2O$ (?). *Darstellung.* Man kocht (rohe) Sulfopseudoharnsäure mit Natronlauge und fällt durch Einleiten von CO_2 sulfodialursaures Alkali (NENCKI, *B.* 4, 723). — Seideglänzende, mikroskopische Tafeln. Entwickelt beim Erwärmen mit HCl Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen mit Salpetersäure entsteht Nitrosobarbitursäure. — Das Silbersalz ist ein dunkelvioletter, amorpher Niederschlag. Wird es mit Wasser gekocht, so bilden sich Ag_2S und Hydurilsäure.

Urosulfinsäure $C_5H_4N_2SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thle. Sulfopseudoharnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 150—160° (NENCKI, *B.* 4, 724). Das Reaktionsprodukt wird mit NH_3 behandelt, die ammoniakalische Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen, mit verdünnter Kalilauge gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Kaliumsalz (NENCKI, *B.* 5, 45). — Krystallisirt aus heifser Salzsäure, bei raschem Erkalten, in Kugeln. Leicht löslich in Alkalien, schwieriger in heifser Salzsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert. Konnte bis jetzt nicht entschwefelt werden. Wird durch Natriumamalgam in eine neue, schwefelhaltige Säure übergeführt. — Schwache, einbasische Säure. Aus den Alkalisalzen wird durch CO_2 die freie Säure gefällt. — Das Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Mit NH_3 und $AgNO_3$ entsteht ein gelatinöser Niederschlag.

Citrakonthiocarbaminsäure $C_6H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.CO.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Thioharnstoff auf 130° (PIKE, *B.* 6, 1106). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 222—223°.

Thioallophansäureester $C_4H_8N_2SO_2$. 1. $NH_2.CO.NH.CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Thiochlorameisenester $ClCO.SC_2H_5$ (aus $COCl_2$ und C_2H_5SH) mit Harnstoff auf 80—90° (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 477). — Krystallpulver oder perlmutterglänzende Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Mercaptan und Biuret. Wird von Baryt in Mercaptan und Allophansäure zerlegt. Mit Anilin entstehen Mercaptan und Diphenylbiuret.

2. **Isothioallophansäureester** $C_4H_8N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und Thioharnstoff, welche sehr lebhaft auf einander einwirken. $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + CS(NH_2)_2 = C_4H_7N_2SO_2 + CO + HCl$ (PEITZSCH, *B.* 7, 896). — Rhombische Prismen (aus Alkohol).

Dithioallophansäureester $C_4H_8N_2S_2O = NH_2.CS.NH.CO.SC_2H_5$. Beim Behandeln von Rhodankalium mit Alkohol und Salzsäure. $2CNSK + C_2H_6O + 2HCl = C_4H_8N_2S_2O + KCl$. — Bei überschüssiger Salzsäure entsteht Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH_2$, neben wenig Thiouretan $NH_2.CO.SC_2H_5$ (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358). — *Darstellung.* Man versetzt allmählich eine heifse, concentrirte, alkoholische Rhodankaliumlösung mit conc. HCl, so dass noch etwas KCNS unzersetzt bleibt. Das Filtrat vom KCl verdunstet man auf etwa $^1/_6$ und wäscht die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit Wasser, presst sie ab und krystallisirt sie aus Aetheralkohol um.

Perlmutterglänzende, prismatische Kryställchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—175°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Aether, leichter in siedendem Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° in CO_2, COS, NH_4.CNS, Schwefel u. s. w. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstehen Alkohol und Thioharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = C_2H_6O + 2CS(NH_2)_2$. In der Kälte wirkt alkoholisches Ammoniak langsam ein und erzeugt Harnstoff, Thioharnstoff und

ercaptan. $C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + CS(NH_2)_2 + C_2H_5(SH)$. — Barythydrat wirkt in der Kälte Spaltung in Mercaptan, CO_2 und Thioharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + Ba(OH)_2 = C_2H_5(SH) + BaCO_3 + CS(NH_2)_2$. — Beim Kochen mit Anilin entstehen Mercaptan, Thioharnstoff und Diphenylharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + 2C_6H_5(NH_2) = C_2H_5(SH) + CS(NH_2)_2 + CO(NH.C_6H_5)_2$.

Thiodicyandiamidin $NH_2.CS.NH.C(NH_2)NH$. S. S. 713.

Gemischter Triäthylallylharnstoff $C_{10}H_{20}NPS = P(C_2H_5)_3.CS.N(C_2H_5)(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Triäthylphosphin, in Gegenwart von Aether (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 47). — Große, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Zerfällt beim Erhitzen in Triäthylphosphinsulfid und Isocyanallyl. $CS.NP(C_2H_5)_3(C_3H_5) = P(C_2H_5)_3S + C_3H_5.NC$ (HOFMANN, *B.* 3, 766). — $C_{10}H_{20}NPS.HCl_2.PtCl_4$. Hellgelber, schuppiger Niederschlag, schmilzt in siedendem Wasser zu einem gelben Oele.



Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$ = CO CO CO. *Vorkommen.* Im Harn des Menschen



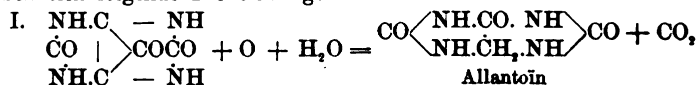
täglich etwa ½ Gramm), in Harnsteinen (frei und an Ammoniak gebunden), im Harn der Löwen, Tiger . . . , der Hunde (bei Fleischnahrung), der Schildkröten (SCHIFF, *A.* 111, 368); — im Harne der Vögel (Tauben), daher auch im Guano. Im Blute des Menschen (bei Gicht . . .) (GARROD, *J.* 1848, 529); im Fleische des Aligators (LIEBIG, *A.* 70, 343); in den Ochsenlungen (CLOËTTA, *A.* 99, 289) . . . Der Schlangenharn besteht wesentlich aus saurem harnsaurem Ammoniak, ebenso der Vogelharn: harnsaures Natrium findet sich in den Gelenkconcretionen der Gichtbrüchigen. — *Bildung.* Amidosäuren, Glycin, Leucin, Asparaginsäure), in den Organismus von Hühnern eingeführt, gehen in den Harn als Harnsäure über (KNIERIM, *B.* 10, 1930); ebenso verhält sich Harnstoff (JAFFÉ, MEYER, *B.* 10, 1930). — *Darstellung.* Man kocht 5 Thle. Borax mit 500 Thln. Wasser und 56 Thln. Taubenexcrementen (in 2 Beuteln befindlich) und setzt der kochenden Lösung 4 Thle. Salmiak hinzu. Der nach 12 stündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wird wieder in Borax gelöst und die Lösung in ein Gemisch von 1 Thle. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser gegossen. Ausbeute ⅓ % (ARPPE, *A.* 87, 237). — Man kocht Schlangenexcremente so lange mit Natronlauge, als noch Ammoniak entweicht, und gießt die filtrirte Lösung in verd. Salzsäure. Oder man leitet in die filtrirte, alkalische Lösung CO_2 ein und kocht den Niederschlag mit verd. Salzsäure. Oder die alkalische Lösung wird mit NH_4Cl gefällt und der Niederschlag mit verd. Salzsäure gekocht.

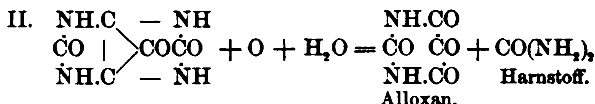
Guano wird zunächst mit verd. Salzsäure macerirt, um Phosphate u. s. w. zu lösen, dann kocht man den Rückstand mit Natronlauge und verfahrt wie oben. Oder man kann den mit verd. Salzsäure erschöpften Guano in conc. Schwefelsäure lösen und die Lösung mit Wasser fällen. — Ist die Harnsäure stark gefärbt, so versetzt man ihre Lösung in kochender Natronlauge mit kleinen Mengen Kaliummanganat und fällt endlich die filtrirte Lösung mit Salzsäure (GORUPMANN, *A.* 99, 374). — Oder man löst die Harnsäure in nicht zu viel Kalilauge, setzt 5% vom Gewicht der Harnsäure) Kaliumdichromat hinzu, kocht kurze Zeit, verdunnt mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt mit Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat fällt man mit HCl und kocht die gefällte Harnsäure wiederholt mit starker Salzsaure (GIBBS, *Z.* 1869, 729).

Glänzendes Krystallpulver aus feinen Schuppen bestehend. Scheidet sich beim langsamen Krystallisiren (aus Harn) in kleinen Tafeln aus. Spec. Gew. = 1,855—1,893 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. lost sich in 14000—15000 Thln. Wasser von 20° und in 1800—1900 Thln. siedenden Wassers (BENSCH, *A.* 54, 191); unlöslich in Alkohol. Löst sich ziemlich reichlich in Glycerin, in heißer Natriumacetatlösung oder in Natriumphosphat. Sehr auffallend ist die Loslichkeit der Harnsäure in Lithiumcarbonat. 1 Thl. Li_2CO_3 gelöst in 90 Thln. siedenden Wassers, nimmt 4 Thle. Harnsäure auf (LIPOWITZ, *A.* 38, 348). Anwendung des Lithiumcarbonats in der Medicin zum Lösen von Harnsäureausscheidungen). Harnsäure löst sich unzersetzt in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt.

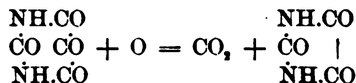
Bei der trocknen Destillation liefert die Harnsäure, ohne zu schmelzen, NH_3, HCN, Harnstoff und Cyanursäure (WÖHLER, *P.* 15, 529 u. 626). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen KCy, KCyO, K_2CO_3 und Kaliumoxalat. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entstehen CO_2 und saures harnsaures Ammoniak; bei 180° wird Mykomelinsäure gebildet. — Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser in Dialursaure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3). $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2O_4 + CO(NH_2)_2$ (MAGNIER, *Bl.* 23, 483). — Beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 160—170° werden CO_2, NH_3 und Glycin gebildet. $C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 3CO_2 + 3NH_3$ (STRECKER, *Z.* 1868, 215). — Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ und Sarkin $C_5H_4N_4O$. — Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen Glycin, Pseudoxanthin und Hydu-

rilsäure. — Oxydationsmittel spalten die Harnsäure in zwei Richtungen. Entweder bleibt das Diureïd intakt, oder es löst sich ein Mol. Harnstoff ab, und man erhält Mesoxalyl- resp. Oxalylharnstoff. Unter Zugrundelegung der FITTIG'schen Harnsäureformel (*B.* 11, 1792) ergeben sich folgende 2 Gleichungen:





Es ist sehr bemerkenswerth, dass bei allen Oxydationen entweder die erste oder die zweite Reaktion stattfindet, d. h. es bildet sich entweder Alloxan oder Allantoïn. Niemals treten diese beiden Körper gleichzeitig auf. Werden bei einer Oxydation andere Körper gebildet, so sind dieselben entstanden durch Zersetzung von zunächst gebildetem Allantoïn oder Alloxan. So wird Harnsäure von Salpetersäure in der Kälte zu Alloxan oxydirt, in der Wärme entsteht aber Parabansäure:



Die Bildung von Allantoïn erfolgt beim Kochen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd, mit Wasser und Braunstein, mit Kalilauge und rothem Blutlaugensalz, beim Behandeln mit Ozon und mit Chamäleonlösung. Alloxan erhält man bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Braunstein mit Schwefelsäure auf Harnsäure. Abweichende Oxydationen erfolgen nur durch salpetrige Säure, wobei Urinilsäure und Stryphninsäure entstehen, und durch Kalilauge bei Luftzutritt, wobei Uroxansäure und Oxonsäure gebildet werden. — Mit wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Harnsäure genau 1 At. Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse, Phytochem. Untersuch., Lpzg.* 1880, S. 104). Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre Salze sind meist schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden von CO_2 zerlegt unter Bildung von sauren Salzen.

Reaktionen auf Harnsäure. Man übergiefst Harnsäure mit etwas Salpetersäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne. Es hinterbleibt ein röthlicher Rückstand, der auf Zusatz von verdünntem Ammoniak (oder Ammoniumcarbonat) purpurroth wird. Ein weiterer Zusatz von Aetzkali (oder K_2CO_3) bewirkt eine violette Färbung. (Murexidprobe.) Man löst Harnsäure in einem Tropfen Sodalösung, und bringt diese Lösung auf Filtrirpapier, das man vorher mit einem Tropfen Silbernitratlösung benetzt hat. — Es entsteht sofort ein dunkelbrauner Fleck von metallischem Silber (mit $^1/_{100}$ mg entsteht noch ein gelber Fleck) (SCHIFF, *A.* 109, 67). — Beim Kochen von Harnsäure mit FEHLING'scher Lösung wird Cu_2O gefällt, während gleichzeitig Allantoïn entsteht.

Quantitative Bestimmung im Harn. 200 ccm Harn werden mit 10 ccm einer conc. Sodalösung versetzt, nach 1 Stunde 20 ccm conc. Salmiaklösung hinzugefügt und nach 48stündigem Stehen an einem kühlem Orte der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und 2—3 mal gewaschen. Das Filter übergiefst man wiederholt mit verd. Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,123 und 10 Thle. Wasser), bis dem Niederschlag alles Ammoniak entzogen ist. Die Filtrate bleiben 6 Stunden stehen, dann wird die daraus ausgeschiedene Harnsäure auf dasselbe Filter gebracht, der Niederschlag 2 mal mit Wasser, dann völlig mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Dem Niederschlag ist 0,030 g hinzu zu addiren (SALKOWSKI, *Fr.* 16, 373: vgl. FOKKER, *Fr.* 14, 206).

Harnsaure Salze: BENSCH, *A.* 54, 189; ALLAN, BENSCH, *A.* 65, 181.

Verbindungen mit Schwefelsäure. $C_5H_4N_4O_3.4H_2SO_4$. *Bildung.* Beim Sättigen von Vitriolöl bei 100° mit Harnsäure (FRITZSCHE. *A.* 28, 332). — Nach LÖWE (*Z.* 1866, 249) sind die auf diese Weise erhaltenen grofsen Krystalle $C_5H_4N_4O_3.2H_2SO_4$. Sie schmelzen bei 60—70°, ziehen an der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfallen zuletzt in ihre Bestandtheile. — Durch Lösen der Verbindung $C_5H_4N_4O_3.2H_2SO_4$ in Vitriolöl bei 100° und langsames Erkalten erhielt DESSAIGNES (*J.* 1854, 469) Krystalle $C_5H_4N_4O_3.3H_2SO_4$.

Salze. — Ein neutrales Ammoniaksalz lässt sich nicht darstellen (A., B.). — $NH_4.C_5H_3N_4O_3$. *Vorkommen.* In einigen menschlichen Harnsteinen; Hauptmasse des Schlangen- und Vogelharns. — *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit Ammoniak (B.). — Mikroskopische Nadeln.

löst sich in 1608 Thln. Wasser von 15° (B.). Verliert bei längerem Kochen mit Wasser
nmoniak. — $3NH_3.2C_5H_4N_4O_3$. *Bildung.* Scheidet sich aus der heifsgesättigten Lösung
rnsäure in ammoniakalischem Wasser, beim Stehen, als amorphes Pulver ab (MALY, *J.*
21); — $4NH_3.3C_5H_4N_4O_3$. Wird aus einer ammoniakalischen, 50° warmen Lösung von
ire durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt (MALY).

ycin und harnsaures Ammoniak $C_7H_{12}N_6O_5 = C_2H_3(NH_2)O_2.NH_4.C_5H_3N_4O_3$.
Nadeln (HORSFORD, *A.* 60, 38). — $Li.C_5H_3N_4O_3$. Körner. 1 Thl. Salz löst sich in
Thln. Wasser von 20°; in 115,8 Thln. bei 39° und in 39 Thln. kochenden Wassers
LING, *A.* 122, 241). — Ein neutrales Salz existirt nicht (SCHILLING). — $Na_2.C_5H_2N_4O_3$
Warzen (B.). Löst sich in 62 Thln. Wasser, dabei aber zum Theil in saures Salz
end (A., B.); — $Na.C_5H_3N_4O_3 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Kochen von Harn-
it Soda, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetat; aus dem neutralen Salze mit CO_2,
stallpulver. 1 Thl. löst sich in 1100—1200 Thln. Wasser von 15°; in 123—125 Thln.
n Wassers. Als Harnsediment erscheint das Salz in amorphen Körnern. — Aus der
ttigten, wässrigen Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von Na_2HPO_4, NaCl... ein Salz
$_3N_4O_3 + 1^1/_2H_2O$ in Kugeln aus, welches bei 130° noch $1H_2O$ zurückhält (BAUMGARTEN,
106). — $K_2.C_5H_2N_4O_3$. Kleine Nadeln (B.). Löst sich in 36 Thln. Wasser von 16°
ildung von saurem Salz (A., B.). Reagirt stark alkalisch: — $K.C_5H_3N_4O_3$. Amorphe
der Körner. Löslich in 700—800 Thln. Wasser von 20°; in 70—80 Thln. siedenden
B.). Findet sich häufig als Harnsediment (in amorphen Körnern) bei fieberhaften Krank-
In geringerer Menge treten das saure Ammoniak- und das saure Natriumsalz als Harn-
t auf. — $Mg(C_5H_3N_4O_3)_2 + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung des
Kaliumsalzes mit $MgSO_4$ (B.). — Kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 3500—4000 Thln.
und in 150—170 Thln. siedenden Wassers. — Ein neutrales Magnesiumsalz existirt
., B.). — $Ca.C_5H_2N_4O_3$. Amorphe Körner. 1 Thl. löst sich in 1500 Thln. kaltem und
) Thln. kochendem Wasser. Reagirt alkalisch (A., B.); — $Ca(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$
°). Warzenförmig vereinigte Nadeln (B.). Löslich in 603 Thln. kaltem und in 276 Thln.
Wasser (A., B.), — $Sr.C_5H_2N_4O_3 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Zieht leicht CO_2
Thl. löst sich in 4300 Thln. kaltem und in 1789 Thln. kochendem Wasser (A., B.); —
$N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorphes Pulver (B.). — $Ba.C_5H_2N_4O_3 + H_2O$ bei 100°).
r Niederschlag. Reagirt stark alkoholisch. Löslich in 7900 Thln. kaltem und in 2700
ochendem Wasser (A., B.); — $Ba(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorphes Pulver,
in Wasser. — $Pb.C_5H_2N_4O_3$ (bei 100°). Beim Eintröpfeln einer verdünnten Lösung von
m Kaliumurat in eine verdünnte, siedende Lösung von Bleinitrat entsteht zuerst ein
Niederschlag und dann ein weifser, amorpher Niederschlag des in Wasser unlöslichen
s (A., B.); — $Pb(C_5H_3N_4O_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser (B.). —
$_2N_2O_3 + Cu(OH)_2 + 4H_2O$. Grüner Niederschlag (B.).

methylharnsäure $C_7H_8N_4O_3 + H_2O = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim
n von basisch-harnsaurem Blei (erhalten durch Fällen von Bleinitrat mit einer
von 1 Mol. Harnsäure in $2^2/_3$ Mol. Kali) mit Jodmethyl und Aether auf 165°
Y, HILL, *Am.* 2, 305). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei
l zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in 195,2 Thln. kochendem und in 1885,3 Thln.
von 20°. Leicht löslich in Vitriolöl, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.
beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 170° in CO_2, NH_3, Glycin und
amin. $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + C_2H_5NO_2$. — Zweibasische
Reagirt schwach sauer, zersetzt Carbonate in der Hitze. Wird aus der Lösung
nicht gefällt durch CO_2. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit
und HCl dieselben Produkte wie Methylharnsäure; gleichzeitig wird Methylharn-
bildet (Die Methylgruppen sind daher in 2 verschiedene Harnstoffreste vertheilt).
Einwirkung von $KClO_3$ und HCl wird zugleich eine kleine Menge eines Körpers
O_3 gebildet, der in grofsen Prismen krystallisirt, bei etwa 160° schmilzt und sich
in kaltem, leicht in heifsem Wasser löst. Er verhält sich wie eine Säure und
sich beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, NH_3, Methylamin und eine Säure. —
$N_4O_3 + 2H_2O$; — $Na_2.C_7H_6N_4O_3 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K.C_7H_7N_4O_3 + 1^1/_2H_2O$; —
$N_4O_3 + 4H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in
Das trockne Salz absorbirt an der Luft CO_2. — $Ba(C_7H_7N_4O_3)_2 + 3H_2O$; — $Ba.C_7H_6N_4O_3$
. Platte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

thylharnsäure $C_6H_6N_4O_3 + {}^1/_2H_2O = C_5H_3(CH_3)N_4O_3 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). *Bil-*
Aus saurem harnsaurem Blei, Jodmethyl und Aether bei 150—160° (HILL, *B.*
— Kleine, dünne Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung.
löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in 250 Thln. siedenden Wassers.
öslich in Natronlauge und conc. Schwefelsäure. Giebt die Murexidreaktion. Zer-
m Erhitzen mit conc. Salzsäure, auf 170°, in CO, NH_3, Methylamin und Glycin.

Wird von $KMnO_4$ zu Methylallantoïn oxydirt. Mit Salpetersäure entsteht zunächst Methylalloxan und dann Methylparabansäure.

Die Salze (HILL, B. 9, 1090) sind meist in Wasser leicht löslich. — $Na.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$; — $Na_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$. — $K.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$; — $K_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$. — $Ca(C_6H_5N_4O_3)_2 + 3H_2O$; — $Ba(C_6H_5N_4O_3)_2 + 4H_2O$; — $Ba.C_6H_4N_4O_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Aethyläther (DRYGIN, *J.* 1864, 629). **Triäthylharnsäure** $C_{11}H_{16}N_4O_3 = C_5H(C_2H_5)_3N_4O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Diäthylharnsäure, beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit C_2H_5J auf 100—120°. In kaltem Aetheralkohol löst sich nur die Triäthylharnsäure. — Kleine Nadeln. Sublimirt sehr leicht. Löslich in Aether, Alkohol und in heifsem Wasser. Leicht löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Diäthylharnsäure $C_9H_{12}N_4O_3 = C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O_3$. *Bildung.* Siehe Triäthylharnsäure. — Kurze Nadeln (aus heifsem Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt schwerer als Triäthylharnsäure. Leicht löslich in verd. Natronlauge und daraus durch HCl in amorphen Flocken fällbar.

Isodiäthylharnsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Triäthylharnsäure mit Salzsäure. — Rhombische Tafeln. Wird durch HCl nicht verändert. Fällt aus der Lösung in Kali, auf Zusatz von Säure, krystallinisch aus.

Derivate der Harnsäure. Die Harnsäure kann als ein Diureïd aufgefasst werden und ihre Derivate stellen sich dann als Ureïde oder Diureïde dar, d. h. sie resultiren durch Vertretung von Wasserstoff in 1 oder 2 Mol. Harnstoff. Diejenige Harnsäurederivate, deren Constitution aufgeklärt ist, sind beim Harnstoff abgehandelt worden. Es folgen hier nur noch Harnsäurederivate von unbekannter Constitution.

Isoharnsäure $C_5H_4N_4O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanamid mit 2 Thln. Alloxantin, in wässriger Lösung. $C_8H_4N_4O_7 + CN.NH_2 = C_5H_4N_4O_3 + C_4H_4N_2O_4$ (Alloxan) (MULDER, *B.* 6, 1236). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Leichter oxydirbar als Harnsäure (wird schon beim Kochen mit Jod und Wasser oxydirt) (MULDER, *B.* 7, 1633). — Isoharnsäure, in K_2CO_3 gelöst, reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Silberlösung.

Pseudoharnsäure $C_5H_6N_4O_4$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Uramil mit einer conc. Lösung von Kaliumcyanat. $C_4H_5N_3O_3 + CNOK = C_5H_5N_4O_4K$ (BAEYER, *A.* 127, 3). — Beim Erhitzen von Uramil mit Harnstoff auf 180° entsteht pseudoharnsaures Ammoniak. $C_4H_5N_3O_3 + CH_4N_2O = C_5H_5N_4O_4.NH_4$ (GRIMAUX, *Bl.* 31, 535). — Die freie Säure wird aus einer heifsen Lösung der Salze durch HCl als weifses, aus kleinen Prismen bestehendes, Pulver gefällt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Wird von Brom oder Salpetersäure oxydirt und liefert dabei Alloxan und Harnstoff. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entsteht kein Allantoïn, sondern es werden CO_2, Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff gebildet (B.). — Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entstehen CO_2, NH_3 und Xanthinin (G.). — Einbasische Säure.

Salze: BAEYER. Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $NH_4.C_5H_5N_4O_4 + H_2O$. Blättchen und Nadeln. — $Na.C_5H_5N_4O_4 + 2H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Natronlauge. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 oder Essigsäure fällbar. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als die Alkalisalze. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der sich bald schwärzt.

Uroxansäure $C_5H_8N_4O_6$. *Bildung.* Bei sechsmonatlichem Stehen einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft, unter Abschlufs von CO_2. $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$ (STAEDELER, *A.* 78, 286; STRECKER, *A.* 155, 177). — *Darstellung.* Man löst 100 g Harnsäure in 2400 ccm Wasser und 620 g Kalilauge (spec. Gew. = 1,34), läst etwa 5 Monate lang stehen und giebt dann Essigsäure und etwas Alkohol hinzu, wodurch uroxansaures Kalium gefällt wird (MULDER, *B.* 8, 1291; vrgl. *B.* 6, 1010). — Kurze Prismen oder Tetraëder. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Starke Salpetersäure wirkt nur in der Wärme ein. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in CO_2, Harnstoff und Allantursäure. — Zweibasische Säure.

$K_2.C_5H_6N_4O_6 + 3H_2O$. Feine Blättchen oder vierseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heifsem, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_5H_6N_4O_6 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (STRECKER). — $Ba.C_5H_6N_4O_6 + 5H_2O$. Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser (STR.). — $Pb.C_5H_6N_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Schuppiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (STD.). — $Ag_2.C_5H_6N_4O_6$. Flockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch.

Oxonsäure $C_4H_5N_3O_4 = CO\begin{cases} NH.C(OH).CO \\ NH.\dot{C}(OH).\dot{N}H \end{cases}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft. $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$ (MEDICUS, *A.* 175, 230 und *B.* 10, 546). — *Darstellung.* Die kalische Harnsäurelösung bleibt so lange (durch ein Kalirohr vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt) an der Luft stehen — etwa 6 Monate lang — bis aus derselben durch HCl keine Harnsäure mehr

gefällt wird. Dann verdunstet man zur Krystallisation und reinigt das zuerst sich ausscheidende Kalisalz durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser. — Die freie Säure existirt nicht. Schon beim Versetzen des Kaliumsalzes mit überschüssiger Essigsäure tritt Zersetzung in CO_2, NH_3 und Glyoxylharnstoff ein. $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_3H_4N_2O_3$. — Zweibasische Säure. — $NH_4.C_4H_4N_3O_4 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Na_2.C_4H_3N_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$? — $K_2.C_4H_3N_3O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser; — $K.C_4H_4N_3O_4$. Feine Nadeln. — $Ba(C_4H_4N_3O_4)_2 + xH_2O$. Mikroskopische Nadeln.

Mykomelinsäure $C_4H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Alloxan mit wässrigem Ammoniak scheidet sich mykomelinsaures Ammoniak ab (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). Bei längerem Kochen von Azulminsäure mit Wasser und etwas Ammoniak. $C_4H_5N_5O + H_2O = C_4H_4N_4O_2 + NH_3$ (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 951). — Beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser auf 180° (WÖHLER, *A.* 103, 118; HLASIWETZ, *A.* 103, 211). — Gallertartiger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht und mit gelber Farbe in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkalien; löslich in Soda, HCl und Vitriolöl. Die wässrige Lösung fluorescirt grünlich-blau. Hält bei 120° noch $\frac{1}{2}H_2O$ (E., J.). — $Ag.C_4H_3N_4O_2$. Gelber, schleimiger Niederschlag (L., W.).

Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$. Nicht in freiem Zustande bekannt. Das saure Ammoniaksalz (Murexid) entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, oder besser mit kohlensaurem Ammoniak; beim Erhitzen von Alloxantin im Ammoniakgas auf 100° $C_8H_4N_4O_7 + 2NH_3 = C_8H_4N_5O_6.NH_4 + H_2O$ (GMELIN — s. dessen Handbuch 5, 326). Beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd. $2C_4H_5N_3O_3 + O = C_8H_4N_5O_6.NH_4 + H_2O$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 319; FRITZSCHE, *A.* 32, 316; BEILSTEIN, *A.* 107, 176). — *Darstellung* von Murexid. Eine heifse Lösung von 4 Thln. Alloxantin und 7 Thle. Alloxan ($C_4H_2N_2O_4 + 4H_2O$) in 240 Thln. Wasser wird mit 80 Thln. einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt (GREGORY, *A.* 33, 334). — Man kocht 4 Thle. Uramil mit 3 Thln. Quecksilberoxyd, genügend Wasser und etwas Ammoniak (B.). — Versetzt man ein purpursaures Salz mit einer Mineralsäure, so tritt sofort Zerlegung der in Freiheit gesetzten Purpursäure in Uramil und Alloxan ein. $C_8H_5N_5O_6 + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4$. — Die Purpursäure bildet vorzugsweise saure Salze.

$NH_4.C_8H_4N_5O_6 + H_2O$ (Murexid). Kurze, vierseitige Prismen, im durchfallenden Lichte granatroth, im auffallenden glänzend metallgrün, den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlich. Schwer löslich mit Purpurfarbe in kaltem Wasser. (Wurde früher in der Kattundruckerei benutzt.) Unlöslich in Alkohol. — $Na.C_8H_4N_5O_6$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Kochen von Murexid mit $NaNO_3$ (B.). — Roth; schwer löslich in Wasser. — $K.C_8H_4N_5O_6$. Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Löst sich in kalter Kalilauge mit blauer Farbe, wahrscheinlich unter Bildung von $K_2.C_8H_3N_5O_6$ (F.).

$Ca.C_8H_3N_5O_6$ (?). Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag (B.). — $Ba(C_8H_4N_5O_6)_2 + 3H_2O$. Dunkelgrüner Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser (F.). — Eine Murexidlösung giebt mit Bleizucker einen rothen, mit Sublimat einen blassrothen Niederschlag. — $Ag.C_8H_4N_5O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Wird durch Fällen von Murexid mit einer durch HNO_3 angesäuerten Silberlösung als hellpurpurrothes Pulver erhalten (F.).

Tetramethylmurexid (Muroxoïn). — s. Caffeïn.

Stryphninsäure $C_4H_3N_5O_3$. *Bildung.* Beim Versetzen von Harnsäure mit Alkalinitrit und Schwefelsäure und Erhitzen entstehen Alloxan, Alloxantin und dann Parabansäure. Fügt man aber zu dem Gemisch von Harnsäure und KNO_2 Essigsäure und verdampft, so krystallisirt stryphninsaures Kalium aus. $C_5H_4N_4O_3 + HNO_3 = C_4H_3N_5O_3 + CO_2 + H_2O$ (GIBBS, *B.* 2, 341). In der Mutterlauge bleiben Allantoïn und Oxalsäure. — — Die freie Säure bildet kleine, blassgelbe, körnige Krystalle. Löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, führen die Säure in carmoisinrothe Krystalle über (Amidostryphninsäure?). Einbasische Säure. — Die Säure und ihre meist löslichen Salze schmecken adstringirend bitter. Die Salze bilden feine, blassgelbe Nadeln. Sie lösen sich in heifsem Wasser, aber fast gar nicht in kaltem.

Na.A + H_2O (bei 100°). — K.A + $1\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure). — $Mg.A_2 + 6H_2O$. — $Ca.A_2 + 2H_2O$. — $Sr.A_2 + 6H_2O$. — $Ba.A_2 + 2H_2O$. — $Pb.A_2$. Unlösliches, körnig-krystallinisches Pulver; — $Pb.A_2.PbO + 3H_2O$.

Urinilsäure $C_5H_5N_3O_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure (SOKOLOW, *Z.* 1869, 78). — *Darstellung.* 100 g Harnsäure werden mit 300 ccm Wasser übergossen und durch die auf 30° erhitzte Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Man filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade auf die Hälfte, filtrirt abermals und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, wobei Urinilsäure zurück bleibt.

Krystallpulver oder kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Vitriolöl. Dreibasische Säure. Die Alkalisalze krystallisiren gut, lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Die Salze der Erden bilden krystallinische, in Wasser und Essigsäure

unlösliche Niederschläge. — $K_2.C_8H_5N_7O_6$. Große Prismen. — $Ca_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Sr_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Ba_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Cd.C_8H_5N_7O_6 + 3H_2O$. — $Cu.C_8H_5N_7O_6 + 4H_2O$. Kurze, feine, gelbrothe Nadeln. (Charakteristisch.) — $Ag_2.C_8H_5N_7O_6$. Pulvriger Niederschlag; — $Ag_3.C_8H_4N_7O_6$. Gelatinöser Niederschlag.

Sarkosinharnsäure $C_8H_9N_5O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Sarkosin mit Harnsäure. $C_3H_7NO_2 + C_5H_4N_4O_3 = C_8H_9N_5O_4 + H_2O$ (BAUMANN, *B.* 7, 1152). — Prismatische Krystalle. Etwas schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

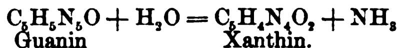
Guanin, Xanthin, Sarkin. Xanthin und Sarkin unterscheiden sich von der Harnsäure nur durch einen Mindergehalt an Sauerstoff:


$C_5H_4N_4O_3$ Harnsäure


$C_5H_4N_4O_2$ Xanthin


$C_5H_4N_4O$ Sarkin.

Durch direkte Sauerstoffentziehung — vermittelst Natriumamalgam — kann die Harnsäure in Xanthin und Sarkin übergeführt werden. Das Guanin ist als ein Amid des Xanthin zu betrachten:


$$\underset{\text{Guanin}}{C_5H_5N_5O} + H_2O = \underset{\text{Xanthin.}}{C_5H_4N_4O_2} + NH_3$$

Den 3 oben genannten Körpern kommt augenscheinlich eine ähnliche Constitution zu wie der Harnsäure.

Guanin $C_5H_5N_5O$. *Vorkommen.* Im Guano (UNGER, *A.* 59, 58); in den Exkrementen der Kreuzspinne (GORUP, WILL, *A.* 69, 117); in der Pankreasdrüse (SCHERER, *A.* 112, 277); in den Schuppen des Weißfisches (BARRESWIL, *A.* 122, 128); bei der Guaningicht der Schweine findet es sich als krystallinische Conkretion in der Substanz der Knorpel der Ligamente am Kniegelenk (VIRCHOW, *J.* 1866, 721). — *Bildung.* Entsteht, neben Xanthin, Sarkin u. s. w., bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser bei 35° (SCHÜTZENBERGER, *B.* 7, 192). — *Darstellung.* Fein zerriebener Peru-Guano wird in Wasser vertheilt, nach und nach mit Kalkmilch versetzt, zum Kochen erhitzt und die braune Lösung abgeseiht. Man wiederholt diese Behandlung so lange die Flüssigkeit sich noch färbt. Der Rückstand, welcher Harnsäure und fast alles Guanin enthält, wird wiederholt mit Soda ausgekocht, so lange die Lösungen noch durch HCl gefällt werden. Die Lösungen werden mit Natriumacetat und dann mit HCl bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Dem Niederschlage entzieht man das Guanin durch Auskochen mit mäßig verdünnter Salzsäure, zerlegt das auskrystallisirte salzsaure Guanin mit NH_3 und löst das freie Guanin in kochender, starker Salpetersäure, um alle beigemengte Harnsäure zu zerstören. Beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Guanin (STRECKER, *A.* 118, 152). — NEUBAUER, KERNER, (*A.* 101, 318) rühren 10 Pfund Guano mit Wasser zum dünnen Brei an, geben eine dünne Kalkmilch (aus 3—4 Pfund Kalk) hinzu und erhitzen 3—4 Stunden fast zum Sieden. Die nunmehr grünliche Flüssigkeit wird colirt, der Rückstand mit ebenso viel Wasser 1—2 Stunden lang erhitzt und abermals colirt. Die erkalteten und filtrirten Auszüge werden genau mit HCl neutralisirt. Aus dem gefällten Gemenge von Guanin und Harnsäure zieht man durch Kochen mit Salzsäure das Guanin aus. Die filtrirte Lösung wird heiß mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt und das gebildete Guanindoppelsalz nach 12stündigem Stehen abfiltrirt und durch H_2S zersetzt.

Amorphes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem, conc. Ammoniak (Unterschied von Xanthin und Sarkin). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° unverändert. — Wird von Salzsäure und Kaliumchlorat zu Guanidin und Parabansäure oxydirt. $C_5H_5N_5O + O_3 + H_2O = CO_2 + CH_5N_3 + C_3H_2N_2O_3$ (STRECKER). — Mit Kaliumpermanganat entstehen CO_2, NH_3, Harnstoff und Oxyguanin. — Salpetrige Säure erzeugt Xanthin. Mit wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Guanin genau 1 Atom Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse, Phytochem. Untersuch., Lpzg* 1880, S. 105). Reagirt neutral. Verbindet sich mit Basen, Säuren und besonders leicht mit Salzen.

Reaktionen auf Guanin. Beim Verdampfen von Guanin mit rauchender Salpetersäure auf dem Platinblech bleibt ein glänzend gelber Rückstand, der auf Zusatz von Natron roth wird und beim Erhitzen sich purpurroth färbt. — Die Lösung eines Guaninsalzes giebt mit Kaliumchromat einen orangerothen, krystallinischen und mit rothem Blutlaugensalz einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag (Xanthin und Sarkin werden durch diese Reagenzien nicht gefällt). — Gesättigte Pikrinsäurelösung schlägt orangegelbes, seideglänzendes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pikrat nieder (CAPRANICA, *H.* 4, 233).

Verbindungen mit Basen. $Na_2O.C_5H_5N_5O + 6H_2O$. Blätter. Verliert oberhalb 100° alles Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt (UNGER). — $C_5H_3N_5O.Ba$ (bei 110°). Scheidet sich aus einer Lösung von Guanin in kochendem Barytwasser in nadelförmigen Prismen ab (ST.

Verbindungen mit Säuren. $C_5H_5N_5O.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. Verliert be-

100° das Wasser und bei 200° alle Salzsäure (U.); krystallisirt auch mit $2H_2O$ (SCHERER, *A.* 112, 277); — $C_5H_5N_5O.2HCl$ (U.) — $2(C_5H_5N_5O.HCl).ZnCl_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge, schwerer in Wasser (NEUBAUER, KERNER); — $4(C_5H_5N_5O.HCl).3CdCl_2 + 9H_2O$. Blättchen (N., K.); — $2(C_5H_5N_5O.HCl).HgCl_2 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Versetzen von salzsaurem Guanin mit einer heißen Lösung von Sublimat in Alkohol (N., K.). — $C_5H_5N_5O.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Sodalösung (U.). — $C_5H_5N_5O.HBr + 2^1/_2H_2O$. Prismatische Nadeln. Schmilzt gegen 180° (KERNER, *A.* 103, 268). — $C_5H_5N_5O.HJ + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (KERNER). — $C_5H_5N_5O.HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Entsteht beim Auflösen von Guanin in schwacher Salpetersäure. Haarförmige Krystalle (U.). — $C_5H_5N_5O.2HNO_3 + 2H_2O$. Wird beim Auflösen von Guanin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) erhalten. — Kurze Prismen (U.). — $3C_5H_5N_5O.4HNO_3 + 4H_2O$ (U.); — $3C_5H_5N_5O.5HNO_3 + 5^1/_2H_2O$ (U.). — $(C_5H_5N_5O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Scheidet beim Vermischen mit Wasser freies Guanin ab (U.). — Oxalat. $3C_5H_5N_5O.2C_2H_2O_4$ (UNGER, *Berz. Jahresb.* 26, 924). — Tartrat $3C_5H_5N_5O.2C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Gelbliche Warzen (UNGER). — Guanin löst sich nicht in Ameisensäure oder Essigsäure und verbindet sich auch nicht mit diesen Säuren. Auch in Milchsäure, Citronensäure u. s. w. ist Guanin fast unlöslich (NEUBAUER, KERNER).

Verbindungen mit Salzen. $C_5H_5N_5O.HgCl_2 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem Guanin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer conc. wässerigen Lösung von Sublimat. — Krystallpulver, leicht löslich in Säuren (N., K.). — $C_5H_5N_5O.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag. Löst sich in starker Salpetersäure beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln wieder ab (STRECKER).

Oxyguanin $C_{10}H_{14}N_{10}O_5$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation einer 70—80° warmen Lösung von Guanin in Kalilauge durch $KMnO_4$ (KERNER, *A.* 103, 251). — Gelatinöser Niederschlag, unlöslich in Wasser Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, vollständig fällbar. — $Ag.C_5H_7N_5O_3$ oder $Ag_2.C_{10}H_{14}N_{10}O_{10}$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Guaninlösung mit $AgNO_3$ gallertartig aus.

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$. *Vorkommen.* In einigen seltenen Harnsteinen (MARCET; LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 340). Im Harn des Menschen (300 Pfund Harn liefern 1 g Xanthin). Mehr Xanthin tritt im Harn auf beim Gebrauche von Schwefelbädern (DÜRR, *A.* 134, 45). — In der Milz, Pankreasdrüse, dem Harne und der Leber des Ochsen; in der Thymusdrüse des Kalbes; im Muskelfleische des Pferdes, des Ochsen und der Fische (SCHERER, *A.* 112, 257). Im Guano (?) (STRECKER, *A.* 118, 152), im Guano von der Insel Jarvis (PHIPSON, *J.* 1863, 534). — *Bildung.* Beim Behandeln von Guanin mit salpetriger Säure. Hierbei entsteht gleichzeitig eine Nitroverbindung, welche beim Behandeln mit Ammoniak und Eisenvitriol ebenfalls in Xanthin übergeht (STRECKER, *A.* 108, 141; 118, 166). Bei der Reduktion von Harnsäure mit Natriumamalgam (RHEINECK, *A.* 131, 121). — *Darstellung.* Aus Guanin. Die Lösung des Guanins in starker Salpetersäure wird so lange kochend mit KNO_2 versetzt, als noch starke Entwicklung rother Dämpfe eintritt. Dann vermischt man die Lösung mit viel Wasser, filtrirt den ausgefällten, gelben Körper ab und löst ihn, nach dem Waschen mit NH_3, in kochendem Ammoniak. Die Lösung wird so lange mit $FeSO_4$ versetzt, bis schwarzes Eisenoxyduloxyd ausfällt, dann filtrirt man die (immer noch ammoniakalische) Lösung ab und verdunstet sie zur Trockne. Aus dem Rückstande entfernt man das Ammoniumsulfat durch kaltes Wasser und löst den Rest in kochendem Ammoniak. Beim Verdunsten, im Wasserbade, hinterbleibt Xanthinammoniak. Man zerlegt dasselbe durch Essigsäure (STRECKER). Aus Fleisch — siehe Sarkin.

Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Hinterbleibt beim Verdunsten der kaltgesättigten, wässrigen Lösung in Schuppen oder als eine sich abblätternde Haut. — 1 Thl. löst sich in 14000 Thln. kaltem Wasser (STAEDELER, *A.* 111, 35), in 1156 Thln. kochendem Wasser (SCHERER). Das aus einer ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällte Xanthin ist etwas leichter löslich in Wasser (STRECKER; SCHERER). Löslich in 14151—14583 Thln. Wasser von 16°, in 1336—1498 Thln. Wasser von 100° (ALMÉN, *J.* 1862, 534). Unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, sogar durch CO_2, fällbar, aber nicht durch Salmiak. In NH_3 leichter löslich als Harnsäure. Löst sich in conc. Schwefelsäure, wird aber daraus nicht durch Wasser gefällt. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CO_2, NH_3, HCN und Cyan. Sehr schwache Base. — Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure.

Reaktionen auf Xanthin. Trägt man in ein Gemisch von Chlorkalk und Natronlauge, das sich in einem Uhrglase befindet, etwas Xanthin ein, so bildet sich um das Xanthin ein dunkelgrüner, bald ins Braune übergehender Hof, der schließlich wieder verschwindet. — Xanthin mit mäßig concentrirter Salpetersäure abgedampft, hinterlässt einen gelben Rückstand, der auf Zusatz von Kali (aber nicht von Ammoniak) gelbroth

wird und sich beim Erwärmen violettroth färbt (STRECKER, *A.* 108, 146). — Die wässrige Xanthinlösung giebt, selbst in grofser Verdünnung, mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag (DÜRR). — Eine ammoniakalische Xanthinlösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelatinösen Niederschlag. — Kupferacetat erzeugt in schwach alkalischer Lösung, in der Siedehitze. einen hellgrünen Niederschlag.

Salze: STRECKER, *A.* 108, 146. — $C_5H_4N_4O_2.HCl$. Warzige Krystallmassen. Giebt mit $PtCl_4$ keinen Niederschlag, verbindet sich aber mit Platinchlorid. — $C_5H_4N_4O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystallschuppen. Verliert beim Waschen mit Wasser alle Schwefelsäure. — $C_5H_4N_4O_2.Ba(OH)_2$. Beim Kochen von Xanthin mit Barytwasser löst sich nur wenig Xanthin. Es bildet sich hierbei das schwer lösliche Barytsalz. — $C_5H_4N_4O_2.Ag_2O$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Xanthinlösung mit $AgNO_3$. — Eine Lösung von Xanthin in verdünnter Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ einen flockigen Niederschlag ($C_5H_4N_4O_2.AgNO_3$?). Bei Gegenwart von viel Salpetersäure entsteht der Niederschlag erst nach mehreren Tagen. Er zersetzt sich beim Waschen mit Wasser, indem hierbei schliefslich alle Salpetersäure austritt.

Pseudoxanthin $C_5H_4N_4O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Glycin und Hydurilsäure, beim Erhitzen von 1 Thle. Harnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 110—130° (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* 1, 150). Das Reaktionsprodukt wird in viel Wasser eingetragen und nach 24 Stunden filtrirt. Den Niederschlag kocht man mit Wasser aus, verdampft die Lösung und behandelt den Rückstand, zur Entfernung der Hydurilsäure, mit NH_3. Pseudoxanthin bleibt ungelöst und wird durch wiederholtes Lösen in Kali und partielles Fällen mit HCl gereinigt. — Pulver, wenig löslich in Wasser, Salzsäure und Ammoniak, leicht in Kali und daraus durch Säuren in Flocken fällbar. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Hinterlässt beim Abdampfen mit Salpetersäure einen citronengelben Fleck, der beim Erwärmen mit Kali oder Natron sich orangeroth färbt. — Liefert mit Salzsäure und Salpetersäure keine krystallisirten Verbindungen.

Sarkin (Hypoxanthin) $C_5H_4N_4O$. *Vorkommen.* Im Fleisch des Pferdes, Ochsen und Hasen (1000 Thle. Ochsenfleisch enthalten 0,222 Thle. Sarkin — STRECKER, *A.* 108, 137); in der Milz und im Herzmuskel des Menschen, in der Ochsenmilz (SCHERER, *J.* 1850, 571). Normal im menschlichen Knochenmark, verschiedenen drüsigen Organen und im Leichenblut (nicht im Aderlassblut); im Leichenblut der Hunde (SALOMON, *H.* 2, 94). Im leukämischen Blute (aber nicht im leukämischen Harn) (SCHERER, *Fr.* 1, 506).

Bildung. Bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser (daneben entstehen Guanin. Xanthin u. s. w.) (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1874, 952) und bei der Zersetzung von Nuclein aus Hefe (KOSSEL, *H.* 3, 291). — Bei der Pankreasverdauung des Blutfibrins und auch bei beginnender Fäulniss des Fibrins (SALOMON, *H.* 2, 90); wahrscheinlich in Folge eines Nucleingehaltes im Fibrin (KOSSEL, *H.* 5, 156). Coagulirtes und also nucleinfreies Fibrin liefert kein Sarkin (CHITTENDEN, *J. Th.* 1879, 61). — Bei der Reduktion von Harnsäure durch sehr natriumarmes Natriumamalgam (RHEINECK, *A.* 131, 121). Bei der Oxydation von Carnin $C_7H_8N_4O_3$ durch Chlorwasser oder Salpetersäure (WEIDEL, *A.* 158, 362). — *Darstellung:* Aus Fleisch (resp. Fleischextrakt). Man löst Fleischextrakt in Wasser und fällt mit nicht überschüssigem Bleiessig. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, durch Abdampfen concentrirt, mit NH_3 versetzt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakhaltigem Wasser und löst ihn in der geringsten Menge kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1). Beim Erkalten und nach einigem Stehen krystallisirt Sarkinsilbernitrat aus; im Filtrat wird durch Zusatz von NH_3 Xanthinsilberoxyd gefällt. Das Sarkindoppelsalz behandelt man mit ammoniakalischer Silberlösung (um ihm die Salpetersäure zu entziehen) und zerlegt es schliefslich mit H_2S. Ausbeute: 0,6 % vom Gewichte des Fleischextrakts (NEUBAUER, *Fr.* 6, 41). (Dies Verfahren ist auch zur quantitativen Bestimmung von Sarkin und Xanthin im Fleische u. s. w. geeignet.). — 3 Pfund gut ausgepresstes Blutfibrin werden mit 8 Litern verdünnter Salzsäure (8 : 1000) 24 Stunden lang in der Wärme digerirt. Ausbeute 0,141 g Sarkinsilbernitrat (KRAUSE, SALOMON, *B.* 13, 95)..

Mikroskopische Krystalle. Löslich in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser. in 900 Thln. kochendem Alkohol (STRECKER). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure und in Alkalien. Wird aus der Lösung in Kali durch Essigsäure und CO_2 gefällt. Reagirt neutral. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von Blausäure und Cyanursäure (?). — Wird von rauchender Salpetersäure in Xanthin, resp. eine Nitroverbindung übergeführt, welche bei der Reduktion mit Kali und Eisenvitriol in Xanthin übergeht (STRECKER, *A.* 108, 156). — Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. — Wird aus der salpetersauren Lösung durch Phosphor-Molybdänsäure gefällt.

Salze: STRECKER. — $C_5H_4N_4O.Ba(OH)_2$. Krystalle, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Sarkin in verdünntem Barytwasser mit kaltgesättigtem Barytwasser. — $C_5H_2N_4O.Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Gallertartiger Niederschlag. — $C_5H_4N_4O.HCl + H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Sarkin in kochender conc. Salzsäure. — Krystalltafeln. — $(C_5H_4N_4O.HCl)_2PtCl_4$. Gelb

Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $C_5H_4N_4O.HBr$ (WEIDEL). — $C_5H_4N_4O.HNO_3$ (bei 100°) (W.). Große Krystalle, die auf Zusatz von Wasser sofort undurchsichtig werden (weil sie Salpetersäure verlieren?). — Das in Nadeln krystallisirende **Sulfat** wird durch Wasser größtentheils zersetzt. — $C_5H_4N_4O.AgNO_3$ (Charakteristisch). Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus kochender Salpetersäure in kleinen Schuppen. 1 Thl. löst sich in 4960 Thln. kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1); bei Gegenwart von Silbernitrat ist die Löslichkeit eine noch geringere (NEUBAUER). — Geht beim Behandeln mit NH_3 in die Verbindung $C_5H_2N_4O.Ag_2$ über.

F. Stickstoffhaltige Thierstoffe: Säuren und Basen.

I. Säuren.

Equinsäure? — *Vorkommen.* In der Stutenmilch, an eine flüchtige Base gebunden (DUVAL, *B.* 9, 442). — Kleine Nadeln.

Hydrotinsäure $C_5H_9NO_7$. *Vorkommen.* Im Schweiße (FAVRE, *J.* 1852, 705). Ist in dem in Alkohol löslichen Antheile des Schweißes enthalten. — Syrupartig, löslich in absolutem Alkohol. Die Salze sind fast alle löslich. — $Ag.C_5H_8NO_7$. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

Inosinsäure $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$. *Vorkommen.* Im Muskelfleisch (LIEBIG, *A.* 62, 317). Hühnerfleisch hält 0,11% Inosinsäure. Das Fleisch von Tauben, Rochen und vom Kabeljau hält keine Inosinsäure (GREGORY, *A.* 64, 106). Im Menschenfleisch fand SCHLOSSBERGER (*A.* 66, 82) keine Inosinsäure. — Im Fleische der Hornfische und zuweilen in den Häringen (LIMPRICHT, *A.* 133, 301). — *Darstellung.* Das Filtrat von der Kreatindarstellung (aus Fleisch) wird mit Alkohol bis zur milchigen Trübung versetzt. Den nach einigen Tagen gebildeten Niederschlag löst man in siedendem Wasser und versetzt die Lösung mit $BaCl_2$. Beim Erkalten krystallisirt reines inosinsaures Baryum (LIEBIG). — Die freie Säure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als ein dicker Syrup, der mit Alkohol in Berührung pulvrig wird. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol in Flocken gefällt. — $K_2.C_{10}H_{12}N_4O_{11} + 7H_2O$. Vierseitige, lange Prismen. Unlöslich in Alkohol (LIEBIG). — $Ba.C_{10}H_{12}N_4O_{11} + 6H_2O$. Längliche, vierseitige Blättchen. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 2,5 Thle. Salz, leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (LIEBIG). Eine bei 70° bereitete wässrige Lösung scheidet beim Kochen einen Theil des Salzes harzartig aus. — Dem Salze aus Häringen giebt LIMPRICHT die Formel: $Ba.C_{13}H_{17}N_5O_{14}$ und jenem aus Hornfischen: $Ba.C_{10}H_{14}N_4O_{11}$ (bei 110°). — Das **Kupfersalz** ist ein unlösliches, hellblaues, amorphes Pulver.

Kryptophansäure $C_5H_9NO_5$. *Vorkommen.* Im menschlichen Harne (THUDICHUM, *Z.* 1870, 378). — *Darstellung.* Der mit Kalkmilch alkalisch gemachte Harn wird filtrirt und eingedampft, die auskrystallisirten Salze entfernt und die Mutterlauge mit dem 4fachen Vol. Alkohol (von 95%) gefällt. Den Niederschlag löst man in Wasser, fällt mit überschüssigem Bleizucker und giebt zum Filtrat Alkohol, wodurch kryptophansaures Blei gefällt wird. — Amorph, gummiartig. In jedem Verhältniss in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $Pb.C_5H_7NO_5$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Bei anhaltendem Waschen mit Wasser geht es in das Salz $4Pb.C_5H_7NO + PbO$ über. — $2Cu.C_5H_7NO_5 + C_2H_6O$. *Bildung.* Durch Fällen des Calciumsalzes mit Kupferacetat und Alkohol. — Grünblauer, flockiger Niederschlag.

Lanugininsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Wolle mit concentrirtem Barytwasser (CHAMPION, *J.* 1871, 857). — $Ba(C_{19}H_{29}N_5O_{10})_2$. — $Pb\bar{A}_2$.

Lithursäure $C_{15}H_{19}NO_9$ (?). *Vorkommen.* Als Magnesiumsalz in den Harnsteinen einiger Ochsen (ROSTER, *A.* 165, 104). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204,5—205°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $Mg(C_{15}H_{18}NO_9)_2$. Mikroskopische, klinorhombische Prismen. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol.

Ornithursäure (Dibenzoylornithin, Dibenzoylamidovaleriansäure?) $C_{19}H_{20}N_2O_4 = (NH.C_7H_5O)_2.C_4H_7.CO_2H$ (?). *Bildung.* Findet sich in den Exkrementen von Hühnern, die mit Benzoësäure gefüttert werden (JAFFÉ, *B.* 10, 1925; 11, 406). — *Darstellung.* Die Exkremente werden mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit heißem, absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung wieder verdunstet.

Der Rückstand wird mit Wasser angerührt und mit Aether ausgeschüttelt, dann mit verd. Schwefelsäure versetzt und wieder mit Aether geschüttelt. In den Aether geht eine kleine Menge Ornithursäure über, die sich beim Concentriren der Lösung abscheidet. Den in Aether unlöslichen Rückstand löst man in wässrigem Ammoniak, kocht die Lösung mit Kalkmilch und entfärbt sie mit etwas $KMnO_4$. Sie wird hierauf mit HCl angesäuert und die nach 24 Stunden abgeschiedene Ornithursäure abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 182°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Aether, leichter löslich in Essigäther, am leichtesten in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit starker Salzsäure in Benzoylornithin und Benzoësäure und dann in Ornithin und Benzoësäure. Schwache Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. — $Ca(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$. Eine mit $CaCl_2$ versetzte Lösung von ornithursaurem Ammoniak scheidet erst beim Kochen einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich nicht in Alkohol und nur äufserst wenig in heifsem Wasser löst. — $Ba(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$. Pulver, äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzoylornithin $C_{12}H_{16}N_2O_3 = NH(C_7H_5O_2).C_4H_7(NH_2).CO_2H$(?). *Bildung.* Beim Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure, bis Auflösung erfolgt (JAFFÉ, *B.* 11. 408). — Sehr zarte Nadeln. Schmelzp.: 225—230°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Mineralsäuren sehr leicht lösliche Salze. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure und Ornithin.

Ornithin $C_5H_{12}N_2O_2$ (= Diamidovaleriansäure $C_4H_7(NH_2)_2.CO_2H$?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure (JAFFÉ). $C_{19}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O = C_5H_{12}N_2O_2 + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt stark alkalisch. Löst Ag_2O und CuO.

$2C_5H_{12}N_2O_2.3HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol in kleinen Nadeln gefällt. — $C_5H_{12}N_2O_2.HCl$. Entsteht aus dem sauren Salz durch Neutralisiren mit NH_3 und Fällen mit Alkohol und etwas Aether. — Blättchen. — $C_5H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Breite Blättchen. — Oxalat. $3C_5H_{12}N_2O_2.2C_2H_2O_4$ (?). Wird aus der wässrigen Lösung durch Aetheralkohol in kleinen Nadeln und Blättchen gefällt.

Phenylmercaptursäure $C_{11}H_{13}NSO_3$. Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt.

Chlorphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}ClNSO_3$. *Bildung.* Tritt im Harn von Hunden auf, die man mit Chlorbenzol C_6H_5Cl gefüttert hat (JAFFÉ, *B.* 12, 1096). — *Darstellung.* Wie bei Bromphenylmercaptursäure. — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol); dünne wasserhelle, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 153—154°. In Wasser leichter löslich als Bromphenylmercaptursäure. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure den Körper $C_9H_{10}ClNSO_2$, der bei 182—184° schmilzt und in Nadeln oder dünnen Blättchen krystallisirt.

Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}BrNSO_3$. *Bildung.* Im Harn von Hunden, welche mit Brombenzol C_6H_5Br gefüttert wurden (BAUMANN, PREUSSE, *B.* 12, 806; JAFFÉ, *B.* 12, 1092). — *Darstellung.* Der Harn wird verdampft und dann mit Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in NH_3, schüttelt die Lösung mit Aether und verdunstet sie dann zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Ammoniaksalz krystallisirt man aus Wasser um, zerlegt es mit HCl und krystallisirt die freie Säure aus wässrigem Alkohol oder verdünnter Essigsäure (JAFFÉ).

Lange Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether; löslich in 70 Thln. kochenden Wassers (B., P.). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3, Essigsäure und p-Bromthiophenol $C_6H_4Br(SH)$; beim Kochen mit starker Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in Essigsäure und den Körper $C_9H_{10}BrNSO_2$ ein (B., P.). — Einbasische Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. — $Ba(C_{11}H_{11}BrNSO_3)_2 + 2H_2O$. Warzen. Löslich in 50 Thln. kalten und in 15 Thln. heifsen Wassers (B., P.).

Verbindung $C_{11}H_{10}BrNSO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure mit verd. Schwefelsäure (1:4) oder conc. Salzsäure. $C_{11}H_{12}BrNSO_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_9H_{10}BrNSO_2$. — Glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird beim Kochen mit Alkalien langsam zersetzt unter Bildung von p-Bromthiophenol und NH_3 (B., P.). — Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. Das salzsaure und schwefelsaure Salz verlieren beim Waschen mit Wasser alle Säure.

Sericinsäure $C_{15}H_{30}N_4O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Fibroïn (gereinigter Seide

mit concentrirtem Barytwasser (CHAMPION, *J.* 1871, 857). — Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, fällt dann mit Bleinitrat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Zerfliefsliche, durchscheinende, nicht krystallisirbare Masse. Löslich in Alkohol und Essigsäure. — $Ba(C_{18}H_{29}N_4O_7)_2$. — $Pb\bar{A}_2$. Niederschlag.

Urocaninsäure $C_{12}H_{12}N_4O_4 + 4H_2O$. *Vorkommen.* Zuweilen im Hundeharn (JAFFÉ, *B.* 7, 1669). — *Darstellung.* Der Harn wird im Wasserbade zum Syrup eingedampft, dann mit heifsem Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und der Ruckstand, nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt. Aus der sauren Flüssigkeit scheidet sich, nach dem Abgiefsen des Aethers, das schwefelsaure Salz aus, das man aus Wasser umkrystallisirt und dann genau mit Baryt zerlegt. Oder man behandelt das Sulfat mit NH_3 und dann mit Essigsäure. — Nadeln oder dünne Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 105°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 212—213°, dabei völlig in CO_2 und Urocanin zerfallend. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.2HCl$. Feine Nadeln, äufserst leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.2HNO_3$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in verd. Salpetersäure und Alkohol, leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Urocanin $C_{11}H_{10}N_4O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Urocaninsäure (JAFFÉ, *B.* 8, 811). $C_{12}H_{12}N_4O_4 = C_{11}H_{10}N_4O + CO_2 + H_2O$. — Amorphe Flocken. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich. — $C_{11}H_{10}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, wandelt sich bei längerem Stehen in ein rothes Krystallpulver um. Aeufserst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt in heifsem Wasser zur rothbraunen Flüssigkeit.

Urochloralsäure $C_7H_{12}Cl_2O_6$. *Bildung.* Im Harn bei täglichem Einnehmen von 4—5 g Chloral (MUSCULUS, MERING, *Bl.* 23, 486). — *Darstellung.* Der Harn wird zum Syrup eingedampft und dann wiederholt mit einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether behandelt. Die Aetherschicht wird abdestillirt, der Rückstand genau mit Aetzkali neutralisirt und zum Syrup verdampft. Den Syrup zieht man mit Alkohol von 90° aus und fällt durch Aether urochloralsaures Kalium. — Die freie Säure, durch Behandeln des Kaliumsalzes mit HCl und Aetheralkohol abgeschieden, bildet Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in reinem Aether. Reagirt stark sauer. Wird aus den Salzen nicht durch Essigsäure abgeschieden. Reducirt in der Wärme Silberlösung und alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen. Linksdrehend. — Die Salze sind fast alle löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol; nur mit Bleiessig wird ein Niederschlag erhalten. — $K.C_7H_{11}Cl_2O_6$. Mikroskopische Krystalle. Linksdrehend. — $Ba(C_7H_{11}Cl_2O_6)_2$.

II. Basen, indifferente Körper.

Carnin $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Fleischextrakt (WEIDEL, *A.* 158, 353). — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Fleischextrakt in 6—7 Thln. warmem Wasser wird durch conc. Barytlösung genau ausgefällt und das Filtrat, nach dem Abkuhlen, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, welcher fast alles Carnin enthält, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässrigen Lösungen mit H_2S behandelt. — Krümliche, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Verändert sich nicht beim Kochen mit Barytwasser. Geht beim Erhitzen mit Bromwasser oder Salpetersäure in Sarkin $C_5H_4N_4O$ über. — $C_7H_8N_4O_3.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_8N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. — $2C_7H_8N_4O_3.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag, kaum löslich in Salpetersäure oder Ammoniak. — Carnin giebt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser völlig löst.

Cephalin $C_{42}H_{79}NPO_{13}$ — s. S. 534.

Cerebrin $C_{57}H_{110}N_2O_{15}$. *Vorkommen.* In der Gehirn- und Nervensubstanz; in kleiner Menge in Eiterkorperchen (HOPPE-SEYLER) und in dem elektrischen Organ des Torpedos (GEOGHEGAN, *H.* 3, 332; vrgl. W. MÜLLER, *A.* 105, 365). — *Darstellung.* Die von Hauten und Gefäfsen befreite, mit Wasser gewaschene, zerriebene Gehirnsubstanz bleibt einige Tage mit viel Alkohol in der Kälte stehen. Man dekantirt und behandelt den Ruckstand wiederholt mit viel Aether in der Kälte. Das Ungelöste wird mit Alkohol gekocht und das auskrystallisirte Cerebrin mit Aether vom Cholesterin befreit. Man kocht dasselbe mit Barytwasser (um beige-

mengtes Lecithin zu zerstören), fällt den gelösten Baryt durch CO_2, wäscht den Niederschlag mit Wasser und kaltem Alkohol und kocht ihn mit Alkohol aus. Das ausgeschiedene Cerebrin wird aus heißem Alkohol umkrystallisirt und endlich mit Aether gewaschen (HOPPE-SEYLER. Handbuch d. physiol.-chem. Analyse [1875] S. 196). — Sehr hygroskopisches Pulver. Bräunt sich oberhalb 80°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Quillt in kaltem Wasser langsam auf und bildet beim Erwärmen damit eine kleisterartige Masse. — Wird Cerebrin in conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, so fällt Cetylid aus, während NH_3 und eine alkalische Kupferlösung reducirende Säure in Lösung bleiben.

Cetylid $C_{22}H_{42}O_5$. *Bildung.* Siehe Cerebrin (GEOGHEGAN). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Aether und noch leichter in Chloroform. Schmelzp.: 62—65°. Liefert beim Schmelzen mit Kali Palmitinsäure, indem gleichzeitig Wasserstoff und Sumpfgas entweichen.

Colloïdin $C_9H_{15}NO_6$ — s. thierische Schleimstoffe.

Coriïn $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$ — s. Albuminate.

Melolonthin $C_5H_{12}N_2SO_3$. *Vorkommen.* In den Maikäfern (Melolontha vulgaris). 30 Pfund Maikäfer lieferten 1,56 g Melolonthin (SCHREINER, *B.* 4, 763). — *Darstellung.* Die zerquetschten Thiere werden mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung aufgekocht und das eingeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und eingedampft, wodurch harnsaure Salze auskrystallisiren. Das Filtrat von diesen giebt bei weiterem Eindampfen ein Gemenge von Leucin und Melolonthin, das man durch Kochen mit Alkohol (von 70%) trennt. Im Alkohol löst sich das Leucin. — Seideglänzende, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Aus ammoniakhaltigem Wasser werden Tafeln erhalten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. Reagirt neutral. Beim Kochen mit Bleioxyd und Kali wird Schwefelblei gebildet.

Protamin $C_9H_{21}N_5O_3$ (?). *Vorkommen.* In den Samenfäden des Lachses zur Zeit der Reife (im December), neben Guanin und Sarkin (MIESCHER, *B.* 7, 376). — *Darstellung.* Das Sekret der Samenfäden wird mit Alkohol erschöpft, dann mit sehr verdünnter Salzsäure (1procentig) wiederholt kalt ausgezogen und die saure Lösung in Platinchlorid getropft. Der Platinniederschlag wird mit verdünntem Platinchlorid und dann mit absolutem Alkohol gewaschen (MIESCHER; PICCARD, *B.* 7, 1714). — Das freie Protamin, aus der Verbindung mit Phosphormolybdänsäure durch Baryt abgeschieden, ist gummiartig. Löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion; unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. — Die Protaminsalze geben mit gelbem Blutlaugensalz eine milchige Trübung, gebildet durch mikroskopische, halbflüssige Tropfen, die sich in viel Säure lösen. (Charakteristische, empfindliche Reaktion). — $(C_9H_{21}N_5O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (M.). Nach PICCARD: $C_{16}H_{32}N_9O_4.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Pulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in überschüssiger Salzsäure. — Das Nitrat scheidet sich in schweren Tropfen aus, die zu einer krystalloïdischen Masse austrocknet (P.).

Skatol C_9H_9N. *Vorkommen.* Bildet den hauptsächlichsten flüchtigen Bestandtheil der menschlichen Fäces; fehlt in den Hundeexkrementen (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 12[illegible]). *Bildung.* Beim Schmelzen von Eiweiß mit Kali und bei der Fäulniss von Eiweiß unter Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 98); bei der Fäulniss von Fleisch (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 651). Entsteht, neben Indol, bei der Reduktion von Indigo mit Zinnchlorür und dann mit Zinkstaub (BAEYER, *B.* 13, 2339). — *Darstellung.* Trocknes, käufliches Blutalbumin (½ Kilo) wird mit 4—5 Litern Wasser und etwas Pankreas 6—10 Tage lang bei [illegible] digerirt. Dann wird die Masse mit Essigsäure destillirt, das Destillat neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand in Wasser vertheilt und mit Salzsäure und heißer [illegible] Pikrinsäurelösung gefällt. Den Niederschlag destillirt man mit Ammoniak und trennt das im Destillate befindliche Skatol vom beigemengten Indol durch acht- bis zehnmaliges Lösen in [illegible] absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser. Dabei bleibt das Indol gelöst. Ausbeute: 0,04 vom Albumin (BRIEGER, *B.* 12, 1986). Bei der Fäulniss von (750 g) Rindergehirn (mit 6 Liter Wasser) bei 35—40° wird viel mehr Skatol erhalten (NENCKI, *H.* 4, 371). — Um Skatol [illegible] Indigo darzustellen, kocht man Indigo mit Zinn und Salzsäure, bis der zuerst entstehende [illegible] Niederschlag gelb geworden ist, und erhitzt denselben im noch feuchten Zustande mit Zinkstaub. Das Destillat wird mit verd. Salzsäure gewaschen, mit Ligroïn extrahirt und letztere Lösung [illegible] Pikrinsäure gefällt. Den Niederschlag destillirt man mit mäßig starker Natronlauge und krystallisirt das Destillat wiederholt aus Wasser um (BAEYER). — Glänzende Blättchen. Schmelzp. 93,5° (BRIEGER), 95° (NENCKI, *J. pr.* [2] 20, 468). Das Skatol aus Indigo ist geruchlos

jenes aus Eiweifs riecht stark nach Fäces. Dampfdichte = 65,2 (ber. = 65,5 bezogen auf Wasserstoff). In Wasser viel schwerer löslich als Indol. Giebt mit Chlorwasser und Eisenchlorid keine Färbungen. Krystallisirt unverändert aus warmer, verdünnter Salpetersäure. Löst sich in conc. Salzsäure mit violetter Farbe. In der wässrigen Lösung erzeugt salpetrige Säure eine weifsliche Trübung. — Skatol, Kaninchen unter die Haut gespritzt, tritt im Harn als Chromogen auf. Skatol, innerlich eingegeben, erscheint im Harn als gepaarte Schwefelsäure. — Pikrat $C_9H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der heifsen, wässrigen Lösungen von Skatol und Pikrinsäure (NENCKI). — Rothe Nadeln.

Skatolcarbonsäure $C_{10}H_9NO_2$. *Bildung.* Bei der Fäulniss von Fleisch oder Serumalbumin (H. und E. SALKOWSKY, *B.* 13, 191). — *Darstellung.* Aus dem Fäulnissprodukt werden die flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasser entfernt und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Säuregemenge wird mit wenig lauwarmem Wasser behandelt, wobei Skatolcarbonsäure zurück bleibt (H. und E. SALKOWSKI, *B.* 13, 2217). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 161° unter Bildung von Skatol und Entwicklung von CO_2.

Spermin C_2H_5N. *Vorkommen.* An Phosphorsäure gebunden im menschlichen Sperma; im Kalbsherz, der Kalbsleber und in Stierhoden. Findet sich zuweilen an der Oberfläche, unter Alkohol aufbewahrter, pathologisch-anatomischer Präparate (SCHREINER, *A.* 194, 68). — *Darstellung* des Phosphates. Frisches Menschensperma wird mit Alkohol gekocht, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, bei 100° getrocknet und hierauf mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Phosphat. Dasselbe wird mit Baryt zerlegt. — Krystallisirt aus Alkohol in wavellitförmigen Krystallen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Aether. Reagirt stark alkalisch. Zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. — Die wässrige Lösung der Base wird durch Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gefällt.

$C_2H_5N.HCl$. Prismen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_2H_5N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Das trockne Salz löst sich unvollständig in Wasser. — $(C_2H_5N)_2.H_3PO_4 + 3H_2O$. Prismen und Pyramiden. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien. Schmilzt unter Zersetzung bei 170°.



